

Halogen - Fluor - Substitution
an
Chlor- und Brombenzol

von
Bernd Felix
aus Coburg

1970 № 153



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Halogen - Fluor - Substitution
an
Chlor- und Brombenzol**

**Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich - Alexander - Universität
Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Bernd Felix
aus Coburg**

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1970

- Dekan: Professor Dr. F. Tichy
1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. D. Breitinger
 2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Behrens

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit

Herrn Priv. - Doz. Dr. D. B r e i t i n g e r
am Institut für Anorganische Chemie I

(Vorstand: Prof. Dr. K. B r o d e r s e n)

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
in der Zeit von Juni 1967 bis Januar 1970 durch-
geführt.

I n h a l t s ü b e r s i c h t

	Seite
1. Einleitung	1
2. Problemstellung	4
3. Umsetzungen von Chlorbenzol mit Metallfluoriden	6
3. 1. Überblick über früher für Substitutionen verwendete Metallfluoride	6
3. 2. Überblick über das angewendete Verfahren	7
3. 3. Qualitative Untersuchungen	7
3. 4. Umsetzungen mit Kaliumfluorid	12
3. 5. Umsetzungen mit aktivem Kaliumfluorid	14
3. 6. Umsetzungen mit Rubidiumfluorid	15
3. 7. Umsetzungen mit Cäsiumfluorid	16
3. 8. Umsetzungen mit Thallium(I)-fluorid	21
3. 9. Umsetzungen mit Blei(II)-fluorid	23
3.10. Umsetzungen mit Silber(I)-fluorid	29
3.11. Umsetzungen mit Zinkfluorid	44
3.12. Umsetzungen mit Cadmiumfluorid	45
3.13. Umsetzungen mit Quecksilber(I)-fluorid	45
3.14. Umsetzungen mit Quecksilber(II)-fluorid	48
4. Umsetzungen von Chlorbenzol mit Metallfluoriden in Thallium(I)-fluorid - Schmelze.	49
4. 1. Verfahren, die keine Verbesserung brachten	50
4. 2. Umsetzungen von Chlorbenzol mit Thallium(I)-fluorid - Silber(I)-fluorid - Schmelzen	51
5. Umsetzungen in polaren Lösungsmitteln	55

6.	Umsetzungen von Brombenzol mit Metallfluoriden	60
7.	Deutung der Umsetzungen auf Grund thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten	67
8.	Experimenteller Teil	79
8. 1.	Darstellung der Ausgangsstoffe	79
8. 2.	Verwendete Apparaturen	84
8. 3.	Vorbereitung der Ansätze	87
8. 4.	Aufarbeitung	89
8. 5.	Gaschromatographische Analyse	91
8. 6.	Bedingungen für die untersuchten Pulveraufnahmen	96
9.	Zusammenfassung	97
10.	Literaturverzeichnis	99

1. Einleitung.

Schon seit vielen Jahren ist bekannt, daß aliphatische Fluorverbindungen außergewöhnliche Eigenschaften besitzen, die von keiner anderen Verbindungsklasse erreicht werden. Hohe thermische Stabilität wegen der großen Bindungsfestigkeit der Kohlenstoff - Fluor - Bindung, geringe Entflammbarkeit und große chemische Widerstandsfähigkeit fanden technisches Interesse, das die Forschung stimulierte. Die fluorhaltigen Derivate des Methans und Äthans werden heute als Sicherheitskältemittel, als Treibmittel in Sprühdosen und zum Feuerlöschen verwendet. Polytetrafluoräthylen ist ein chemisch praktisch unzerstörbarer Kunststoff von hoher Temperaturbeständigkeit. Außerdem sind Fluorverbindungen therapeutisch wichtig geworden. Diese hervorragenden Eigenschaften der Fluor-Aliphaten haben dazu geführt, auch die fluoraromatischen Verbindungen zu untersuchen und Synthesemöglichkeiten zu verbessern. Das älteste und heute noch verbreitetste Verfahren, die Zersetzung von Aryldiazoniumsalzen bei Gegenwart von Flußsäure (1), schon im Jahre 1877 von P. Griess entwickelt, später von G. Balz und G. Schiemann verbessert (2, 3, 4), ist nur begrenzt anwendbar, da die erforderlichen aromatischen Amine nur in beschränkter Zahl zur Verfügung stehen.

Deshalb hat in neuerer Zeit der Chlor - Fluor - Austausch bei aromatischen Verbindungen beträchtlich an Interesse gewonnen. Diese nukleophile Substitution ist in der ali-

phatischen Reihe längst bekannt. H. Moissan, der im Jahre 1886 als erster elementares Fluor darstellte, gewann die ersten Alkylfluoride schon im Jahre 1888 durch Umsetzung von Alkyljodiden mit Silber(I)-fluorid (5, 6, 7). Der nukleophile Chlor - Fluor - Austausch an Aromaten gelang erst 1936, als Gottlieb das hochaktivierte Chlor in 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol mit Kaliumfluorid in Nitrobenzol substituieren konnte (8, 9). Man machte schon damals die Entdeckung, daß polare Lösungsmittel die Reaktionen begünstigten. 1956 wurde diese Reaktion wieder aufgegriffen, andere polare Lösungsmittel wie Benzonitril, Bernsteinsäuredinitril, Glykole untersucht und Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid als besonders günstig gefunden (10, 11). Die gleichen Autoren fanden, daß Lithiumfluorid und Natriumfluorid in polaren Lösungsmitteln keine Substitution bewirken und daß Rubidiumfluorid und Cäsiumfluorid ebenfalls wie Kaliumfluorid den Austausch ermöglichen. Prinzipiell kann die Umsetzung ohne Lösungsmittel durchgeführt werden; die Ausbeuten sind dabei durchweg geringer. Auch russische Autoren beschäftigten sich mit dieser Reaktion und stellten fest, daß Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid und Cäsiumfluorid - mit zunehmender Wirksamkeit - Chlor und Fluor in aktivierten Aromaten austauschten (12). Auch wurde gefunden, daß die Aktivierung nicht nur durch Nitro-Gruppen möglich war. Chlor, Fluor (10), Trifluormethylgruppen (10, 13), Carboxylgruppen (14), Sulfonsäuregruppen (15) und Nitrilgruppen (16) positivieren den Ben-

zolkern so stark, daß die Substitution möglich ist. Auch wurde die Wirksamkeit anderer polarer Lösungsmittel als Reaktionsmedium untersucht. Dabei erwiesen sich Dimethylsulfon (17), N-Methyl-Pyrrolidon (18) und Tetramethylsulfon (19, 20) als besonders brauchbar.

Untersucht wurden die Reaktionen in den beiden letzten polaren Lösungsmitteln am Beispiel des Hexachlorbenzols, da das erwünschte Hexafluorbenzol technisch interessante Verwendung versprach. Die geringe Ausbeute an dieser Verbindung zu erhöhen ist heute das Ziel verschiedener Arbeitskreise.

Die wirtschaftliche Bedeutung der hochfluorierten Aromaten führte dazu, daß auch die Reaktion von Hexachlorbenzol mit Kaliumfluorid in der Gasphase bei 450 - 500° untersucht (21, 22, 23, 24, 25) und so Hexafluorbenzol dargestellt wurde. Auch o-Dichlorbenzol wurde so auf seine Reaktionsfähigkeit untersucht (24).

Andere anorganische Fluoride wurden in ihrer Wirksamkeit bei aromatischen Verbindungen nur bei heterocyclischen Chlorderivaten erprobt. Antimon(III)-fluorid erwies sich als ein nur in wenigen Fällen - 2-Jodthiophen (26) und Cyanurchlorid (27) - brauchbares Reagenz. Silber(I)-fluorid wurde für die Fluorierung von Cyanurchlorid und 2,4,6-Trichlor-pyrimidin (28) eingesetzt und war erfolgreich.

2. Problemstellung.

Die bisher erschienenen Arbeiten zeigten, daß der Chlor - Fluor - Austausch nur an durch bestimmte funktionelle Gruppen aktivierten Chlorbenzolderivaten möglich war, weil der Benzolkern dadurch positiviert und so die nukleophile Substitution erleichtert wurde. Diese Arbeiten wurden alle mit Alkalifluoriden durchgeführt und durch die Verwendung polarer Lösungsmittel verbessert.

Es erschien notwendig, dieses Problem von der anorganischen Seite zu betrachten und andere übliche Metallfluoride auf ihre Wirksamkeit bei nukleophilen Substitutionen an Aromaten zu untersuchen. Diese Untersuchungen werden an Chlorbenzol durchgeführt, das bisher nicht mit Metallfluoriden erfolgreich umgesetzt worden war. Es soll versucht werden, die Ausbeuten dieser Reaktionen in geeigneter Salzsämelze und in polaren Lösungsmitteln zu verbessern. Anschließend wird der Brom - Fluor - Austausch bei Brombenzol mit dem Chlor - Fluor - Austausch verglichen werden.

Die Tatsache, daß die Alkalifluoride mit steigender Ordnungszahl besser fluorierend wirken, deutet auf bestimmte Gesetzmäßigkeiten hin.

Das Maß für die Möglichkeit einer chemischen Reaktion ist ihre freie Enthalpie. Wenn man die tabellierten Größen der freien Standardbildungsenthalpien von Fluorbenzol und Chlorbenzol vergleicht:

$$\Delta G_B^{\circ} \text{ C}_6\text{H}_5\text{F} = -68,9 \text{ kJ/Mol} = -16,5 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta G_B^{\circ} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} = + 93,6 \text{ kJ/Mol} = + 22,4 \text{ kcal/Mol} \quad (29)$$

so erweist es sich, daß Fluorbenzol die thermodynamisch stabilere Verbindung ist. Ein Vergleich der freien Standardbildungsenthalpien der Alkalifluoride und Alkalichloride zeigt, daß die Alkalichloride den höheren Wert haben, zum Beispiel:

$$\Delta G_B^{\circ} \text{KF} = - 532,4 \text{ kJ/Mol} = - 127,5 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta G_B^{\circ} \text{KCl} = - 408,0 \text{ kJ/Mol} = - 97,6 \text{ kcal/Mol} \quad (50)$$

Auch hier ist also das Fluorid die stabilere Verbindung. Der Übergang Metallfluorid zu Metallchlorid ist stets für den Ablauf der Substitution ungünstig und muß durch den für den Reaktionsablauf günstigen Übergang Chlorbenzol - Fluorbenzol übertroffen werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten auf die Deutung der Umsetzungen anzuwenden.

3. Umsetzung von Chlorbenzol mit Metallfluoriden.

3.1. Überblick über Metallfluoride, die für den Chlor - Fluor - Austausch im allgemeinen verwendet wurden.

Genauere Literaturangaben sind in umfassenden Übersichtsartikeln von R. Stephens und J. C. Tatlow (31), M. Hudlicky (32), E. L. Muetterties und C. J. Tullock (33) und A. K. Barbour, L. J. Belf und H. W. Buxton (34) zu finden.

Diesen Artikeln ist zu entnehmen, daß für den Halogen - Fluor - Austausch bisher folgende Fluoride erfolgreich verwendet wurden (ausgewählte Beispiele):

Silber(I)-fluorid, Quecksilber(I)-fluorid und Quecksilber(II)-fluorid für die Darstellung von Fluoralkanen, Antimon(III)-fluorid für die Substitution der Gruppen $>CX_2$ und $-CX_3$,

Kaliumfluorid für α -Halogen-carbonsäuren und Acylhalogenide,

Thallium(I)-fluorid für die Darstellung von Benzylfluorid, Fluorwasserstoff für die Darstellung von Benzotrifluorid, Zinkfluorid für anorganische kovalente Halogenide,

Kaliumfluorsulfinat für Acylhalogenide (35, 36),

Cäsiumfluorid für aktivierte Chlorbenzole.

Diese ausgewählten Beispiele zeigen, daß eigentlich ohne klares Konzept irgendein Fluorid für den Austausch herangezogen wurde und, wenn tauglich, verwendet wurde. Eine systematische Untersuchung wurde nicht durchgeführt.

3.2. Überblick über das angewendete Verfahren.

Die Untersuchungen am System Chlorbenzol - Metallfluorid wurden zunächst qualitativ durchgeführt. Dazu wurden etwa 10^{-4} Mol Chlorbenzol mit einem großen Überschuß Metallfluorid drei Stunden bei 530° , dann jeweils 20 Stunden bei 490° , 390° , 300° , 250° und 200° umgesetzt. Die Ansätze wurden in Äther aufgenommen und gaschromatographisch untersucht.

Die qualitativ Erfolg versprechenden Systeme wurden dann genauer quantitativ geprüft. Hierzu wurden etwa 10^{-3} Mol genau in Bombenrohre eingewogen, die außerdem die doppelte Menge der für die Umsetzung benötigten Metallfluoride enthielten (Mol-Verhältnis $\text{MF}_x : \text{PhCl} = \frac{2}{x} : 1$). Diese Bombenrohre wurden auf 450° , 400° , 350° , 300° , 250° , 200° und 150° erwärmt, soweit es lohnend schien. Außerdem wurde noch die Reaktionsdauer variiert: eine, acht und vierundzwanzig Stunden bei allen Ansätzen und ferner zwanzig Minuten und drei Stunden bei Ansätzen besonders hoher Ausbeute. Nach Auflösung der Reaktionsprodukte in Äther wurden diese mit dem Gaschromatographen analysiert und mit dem angeschlossenen mechanischen Integrator quantitativ vermessen. Die Ausbeute in Molprozent wurde errechnet. Die ausführliche Beschreibung der Untersuchungen erfolgt im experimentellen Teil.

3.3. Qualitative Untersuchungen am System Chlorbenzol - Metallfluorid.

Die qualitativ erhaltenen Ergebnisse werden in der Tabelle 1 auf der nächsten Seite zusammengefaßt. Dabei bedeuten:

- + Verbindung festgestellt;
- w Anteil der Verbindung beträgt weniger als etwa 1 %, bezogen auf die Hauptkomponente, ist quantitativ nur sehr ungenau zu messen;
- Verbindung nicht vorhanden;

Tabelle 1: Qualitative Untersuchung der Reaktionen
Metallfluorid - Chlorbenzol.

Rk.-Be- ding.	3h, 530°		20h, 490°		20h, 390°		20h, 300°		20h, 250°		20h, 200°	
	PhF	PhCl	PhF	PhCl	PhF	PhCl	PhF	PhCl	PhF	PhCl	PhF	PhCl
LiF	-	+	-	+	-	+						
NaF	-	+	-	+	-	+						
KF	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+		
RbF	+	+	-	w	+	+	w	+	-	+		
CsF	-	-	-	w	+	w	+	+	w	+	-	+
BeF ₂	-	+	-	+	-	+						
MgF ₂	-	+	-	+	-	+						
CaF ₂	-	+	-	+	-	+						
SrF ₂	-	+	-	+	-	+						
BaF ₂	w	+	w	+	-	+	-	+				
AlF ₃	-	+	-	+	-	+						
Na ₃ AlF ₆	w	+	w	+	-	+	-	+				
TlF	-	w	-	-	+	+	+	+	w	+	-	+
SnF ₂	-	+	-	+	-	+						
PbF ₂	+	w	+	+	w	+	-	+	-	+		
BiF ₃	-	-	-	-	-	+						
CrF ₃	-	-	-	-	-	+						
MnF ₂	-	-	-	+	-	+						
FeF ₂	-	-	-	-	-	+						
CoF ₂	-	-	-	-	-	+						
NiF ₂	-	-	-	w	-	+						
CuF ₂	-	-	-	-	-	+						
AgF	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ZnF ₂	+	+	+	+	w	+	-	+	-	+		
CdF ₂	+	w	+	w	w	+	-	+	-	+		
Hg ₂ F ₂							+	+	+	+	w	+
SbF ₃							-	+	-	+		

Bei den qualitativen Untersuchungen zeigte es sich, daß die Fluoride von Metallen mit höheren Ordnungszahlen bevorzugt mit Chlorbenzol reagieren. Es wird sich später bei genauer thermodynamischer Betrachtung zeigen, daß gerade diese Elemente eine geringe Differenz der freien Bildungsenthalpien der Chloride und Fluoride haben.

Rein qualitativ läßt sich die Pearsonsche Säuren - Basen - Theorie (30) auf das System anwenden. Es zeigt sich, daß die "weichen Säuren" unter den Metallionen mit der "weicheren Base" Chlorid unter Abgabe von Fluorid an den Benzolkern Metallchloride bevorzugt bilden und so substituierend wirken.

Man erkennt also, daß bei folgenden Fluoriden eine quantitative Untersuchung der fluorierenden Wirkung lohnend sein wird:

Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid, Cäsiumfluorid, Thallium(I)-fluorid, Bleifluorid, Silber(I)-fluorid, Zinkfluorid, Cadmiumfluorid und Quecksilber(I)-fluorid.

Aktives Kaliumfluorid und Quecksilber(II)-fluorid werden ohne qualitative Vorprobe gleich quantitativ untersucht. Die Fluoride, bei denen kein Fluorbenzol entstanden war und unumgesetztes Chlorbenzol festgestellt wurde, zeigten also kein fluorierendes Verhalten und konnten aus den Untersuchungen ausgeschlossen werden. Mit Sicherheit läßt sich voraussagen, daß diese Fluoride auch unter 390° nicht den Austausch bewirken werden, da Temperaturerhöhung den Austausch begünstigt. Es handelte sich um folgende Salze:

Lithiumfluorid, Natriumfluorid, Berylliumfluorid, Magnesiumfluorid, Calciumfluorid, Strontiumfluorid, Aluminiumfluorid und Zinn(II)-fluorid.

Antimon(III)-fluorid, das in vielen Fällen wirksame und oft erprobte Fluorierungsmittel, konnte nur im Temperaturbereich von 300° und tiefer untersucht werden, da es bei 319° sublimiert und die Bombenrohre sprengen würde. Es bewirkt keinen Austausch.

Die Fluoride, bei denen weniger als etwa 1 % Fluorbenzol nach der Umsetzung festgestellt wurde, nämlich

Bariumfluorid und Natriumhexafluoroaluminat, waren ebenfalls für eine genauere Untersuchung wegen der geringen Ausbeute und der Ungenauigkeit der quantitativen Erfassung der geringen Mengen auszuschneiden.

Interessant ist zuletzt noch das Verhalten der Metallfluoride, die - besonders bei hoher Temperatur - auf das Chlorbenzol zersetzend wirken, ohne Fluorbenzol zu bilden.

Im Gaschromatogramm tritt außer dem Lösungsmittel Äther nur noch eine Komponente auf, die mit Hilfe von präparativer Gaschromatographie isoliert wurde und durch ein Infrarot - Gasspektrum als Benzol identifiziert wurde. Es zeigte sich, daß besonders Thallium(I)-fluorid, Wismut(III)-fluorid und die Übergangsmetallfluoride eine Reduktion des Chlorbenzols bewirken. Bei 490° trat überhaupt kein Chlorbenzol mehr auf; Bildung von Benzol ließ sich aber auch bei tiefen Temperaturen noch feststellen. In Spuren war es sogar bei 250° noch nachweisbar.

Benzol entstand nicht nur bei den Umsetzungen der polyvalenten Metalle, sondern bei sämtlichen Fluoriden, wenn auch in geringerer Konzentration. Später wird es sich zeigen, daß grundsätzlich bei jeder durchgeführten Substitution Ausbeuteverluste durch die Zersetzungsreaktionen eintraten.

Bei 490° war bei folgenden Fluoriden kein Chlorbenzol mehr nachzuweisen:

Thallium(I)-fluorid, Wismut(III)-fluorid, Chrom(III)-fluorid, Eisen(II)-fluorid, Kobalt(II)-fluorid, Nickel(II)-fluorid und Kupfer(II)-fluorid.

Bei tieferer Temperatur war Chlorbenzol nach der Umsetzung anwesend, aber - Ausnahme: Thallium(I)-fluorid - kein Fluorbenzol. Diese Fluoride wirken also nicht fluorierend.

Zu der Reduktion des Chlorbenzols wurden noch weitere Versuche unternommen. Geglühtes Nickel(II)-oxid wurde in Bombenrohren, die mehrfach evakuiert und dazwischen mit absolutem Stickstoff gespült worden waren, mit Chlorbenzol drei Stunden bei 530° umgesetzt. Dabei entstand ebenfalls Benzol; Chlorbenzol war nach der Reaktion nicht mehr vorhanden. Auch wasserfreies Chrom(III)-chlorid ergab diese Umsetzung, allerdings war in diesem Fall Chlorbenzol noch nachweisbar. In eisernen Bombenrohren drei Stunden auf 530° erhitztes Chlorbenzol wurde ebenfalls zu Benzol reduziert, auch hier wurde Chlorbenzol quantitativ zersetzt. In Glasbombenrohren dagegen trat beim

Aufheizen nur geringe Zersetzung ein.

In einer anderen Arbeit war bei der Umsetzung von Hexachlorbenzol mit Kaliumfluorid in polaren Lösungsmitteln schon ein Anteil (1 - 2%) an Reduktionsprodukten festgestellt worden (20). Der Mechanismus konnte von den Autoren nicht aufgeklärt werden.

Es zeigt sich also, daß diese besonders durch polyvalente Metalle katalysierte Reduktion wahrscheinlich eine Disproportionierung des Chlorbenzols sein wird, da Nickeloxid, Chrom(III)-chlorid und Eisen ohne Gegenwart von Sauerstoff und Wasser diese Reaktion bewirken. Oxidationsprodukte konnten allerdings im Gaschromatogramm nicht festgestellt werden.

3.4. Umsetzungen von Chlorbenzol mit Kaliumfluorid.

Kaliumfluorid ist das in der aromatischen Reihe am häufigsten verwendete Reagenz für den Chlor - Fluor - Austausch, war allerdings bisher nur an durch Substituenten aktivierten Aromaten wirksam.

Ergebnisse der Umsetzungen:

Rk.-Beding.	8h, 450°	24h, 450°	8h, 400°	24h, 400°
Mol-% PhF	4,3	16,5	-	3,9
Mol-% PhCl	79,9	59,9		82,2
Verluste	15,8	23,6		13,9

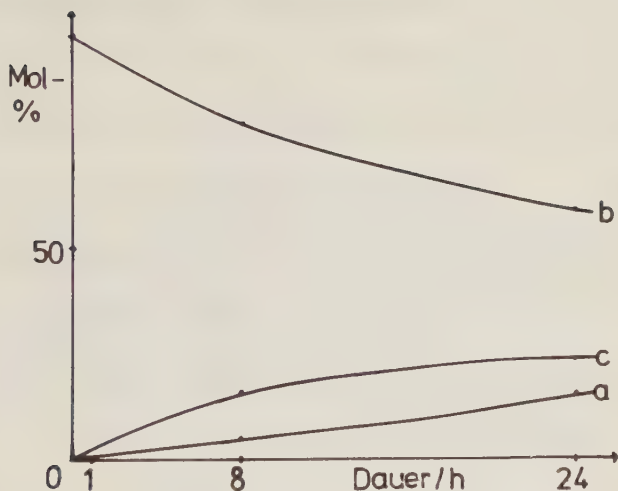


Abb. 1: Umsetzung von Chlorbenzol mit Kaliumfluorid bei 450° .

Kaliumfluorid reagiert, wie Abbildung 1 zeigt, mit Chlorbenzol (Kurve b) erst bei hoher Temperatur unter Substitution. Eine Erhöhung der Reaktionsdauer begünstigt die Fluorbenzol - Ausbeute. Die Verluste durch Zersetzung (Kurve c) sind besonders zu Beginn der Umsetzung stark und übertreffen in allen Fällen die Ausbeute an Fluorbenzol (Kurve a). Bei 400° wird der Chlorbenzol - Umsatz noch wesentlich geringer, auch hier überwiegen die Verluste die Ausbeute bei weitem.

Qualitative Versuche bei 530° lassen die Aussage zu, daß die Substitution bei dieser Temperatur wesentlich höhere Ausbeuten liefern würde. Eine quantitative Verfolgung

dieser Beobachtung scheitert aber daran, daß die verwendeten Pyrex - Bombenrohre über 500° nicht mehr druckfest bleiben. In diesen Apparaturen ist also Kaliumfluorid ein nur mäßig wirksames Fluorierungsmittel.

Nachteilig ist außerdem, daß Kaliumfluorid schwierig zu handhaben ist, da es sehr hygroskopisch ist und bei allen Umsetzungen stets darauf geachtet werden mußte, daß kein Wasser anwesend war. Dieses hätte nämlich wahrscheinlich die für die heterogene Reaktion zwischen Chlorbenzol - Gas und festem Kaliumfluorid wichtigen aktiven Zentren der Salzkristalle besetzt. Diese sind aber für die Substitution besonders wichtig.

3.5. Umsetzung von Chlorbenzol mit aktivem Kaliumfluorid.

Für heterogene Reaktionen ist die Zahl der aktiven Zentren des beteiligten Feststoffs entscheidend. Je feiner der Feststoff verteilt ist, je relativ mehr er Ecken und Kanten hat, desto leichter kann eine Umsetzung erfolgen. Dieser kinetische Effekt darf gegenüber den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten keineswegs vernachlässigt werden. Es ist also wichtig, daß der Feststoff bei den Umsetzungen möglichst feinteilig und trocken vorliegt.

Ein Kaliumfluorid besonders geringer Korngröße kann durch thermische Zersetzung von Kaliumfluorsulfinat bei mehr als 150° gewonnen werden (37). Das so erhaltene "aktive Kaliumfluorid" wurde nun mit Chlorbenzol umgesetzt.

Ergebnisse der Umsetzung bei 450°

Reaktionsdauer 8h: 7,0 Mol-% PhF; 52,5 Mol-% PhCl;
40,5 Mol-% Verluste.

Reaktionsdauer 24h: 14,5 Mol-% PhF; 37,1 Mol-% PhCl;
48,4 Mol-% Verluste.

Bei 400° entstand kein Fluorbenzol mehr.

Die Ausbeute an Fluorbenzol konnte also durch dieses Verfahren nicht verbessert werden. Die Verluste durch Zersetzung dagegen stiegen hier stark an.

Die Substitution durch Kaliumfluorid ist eine langsam verlaufende Reaktion, die Zersetzung geht schneller. Zunächst wird an den aktiven Zentren des Kaliumfluorids eine katalysierte Zersetzung stattfinden. Durch die hohe Reaktions-temperatur von 450° wird aber das feinteilige Material sintern und so eine Oberflächenbeschaffenheit ähnlich dem in 3.4. eingesetzten Kaliumfluorid haben. Es zeigt sich, daß die Verwendung von aktivem Kaliumfluorid für den Chlor - Fluor - Austausch noch weniger günstig ist, da sehr hohe Verluste durch Zersetzung entstehen.

3.6. Umsetzung von Chlorbenzol mit Rubidiumfluorid.

Ergebnisse der Umsetzungen:

Rk.-Beding.	8h, 450°	24h, 450°	8h, 400°	24h, 400°
Mol-% PhF	7,6	10,7	-	2,2
Mol-% PhCl	79,2	75,9		83,3
Verluste	13,2	13,4		14,5

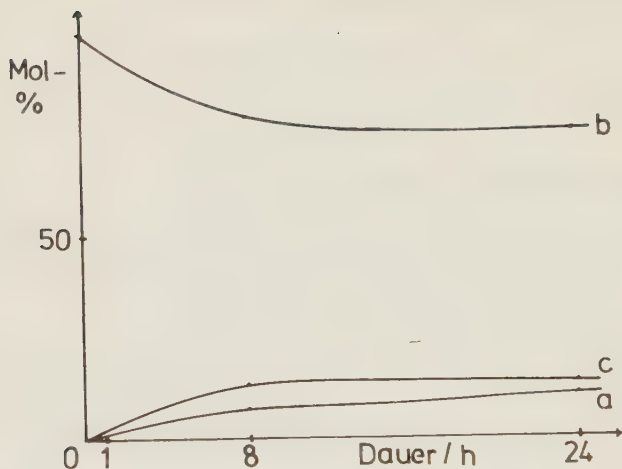


Abb. 2: Umsetzung von Chlorbenzol mit Rubidiumfluorid bei 450° .

Rubidiumfluorid zeigt - siehe Abbildung 2 - keine Verbesserung im fluorierenden Verhalten (Kurve a) im Vergleich mit Kaliumfluorid, lediglich die Zersetzung (Kurve c) des Chlorbenzols (Kurve b) erfolgt in geringerem Maße. Der Einsatz von Rubidiumfluorid für die Umsetzung erfordert hohe Temperaturen und ist wegen der geringen Ausbeute wenig geeignet.

3.7. Umsetzung von Chlorbenzol mit Cäsiumfluorid.

Cäsiumfluorid wurde als teures und schwer zu handhabendes

Fluorid - es ist extrem hygroskopisch - immer dann verwendet, wenn Kaliumfluorid versagte.

Beispielsweise ergab die Umsetzung von Hexachlorbenzol mit Kaliumfluorid in Tetramethylsulfon (19) bei 240° 0,4 % C_6F_6 , 25 % C_6F_5Cl , 24 % $C_6F_4Cl_2$ und 30 % $C_6F_3Cl_3$ bei 18 Stunden Reaktionsdauer. C_6F_5Cl ließ sich aber dann mit Cäsiumfluorid (190°, 18 Stunden) mit 42 % Ausbeute in Hexafluorbenzol überführen.

Ergebnisse der Umsetzungen:

Rk.-Beding.	20 min. 450°	1h, 450°	3h, 450°	8h, 450°	24h, 450°
Mol-% PhF	48,6	67,5	64,6	49,6	15,4
Mol-% PhCl	40,7	12,7	-	-	-
Verluste	10,7	19,8	35,4	50,4	84,6

Rk.-Beding.	1h, 400°	8h, 400°	24h, 400°	8h, 350°	24h, 350°
Mol-% PhF	-	5,3	30,8	-	2,5
Mol-% PhCl		80,5	46,7		76,4
Verluste		14,2	22,5		21,1

Mit Cäsiumfluorid wurde das erste gut wirksame Reagenz für den Chlor - Fluor - Austausch bei Chlorbenzol gefunden. Allerdings muß man hier bei einer hohen Reaktionstemperatur von 450° arbeiten.

Den Verlauf der Reaktion zeigt die Abbildung 3. Man sieht deutlich, daß sich Konkurrenzreaktionen abspielen. Die für die Umsetzung angestrebte Fluorierung findet schnell statt und erreicht nach etwa einer Stunde Reaktionsdauer maximale Ausbeute von 67,5 Molprozent

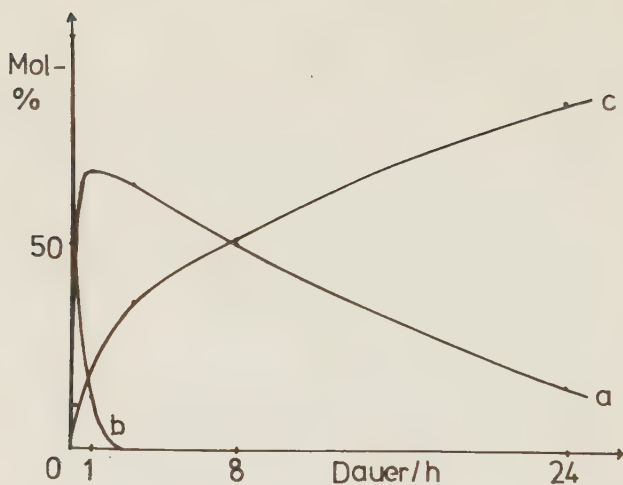


Abb. 3: Umsetzung von Chlorbenzol mit Cäsiumfluorid bei 450°.

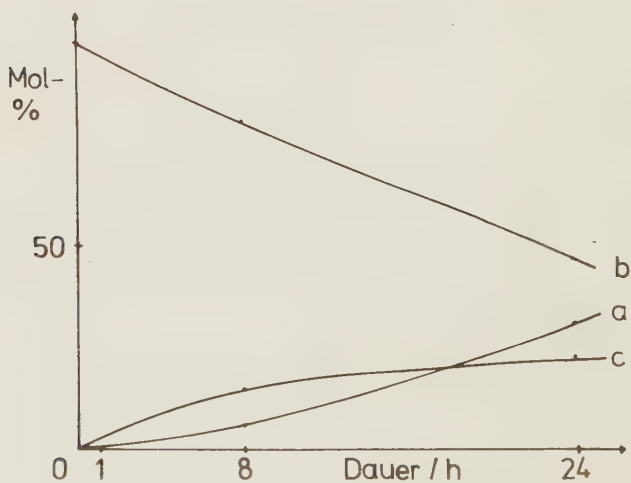


Abb. 4: Umsetzung von Chlorbenzol mit Cäsiumfluorid bei 400°.

Fluorbenzol (Kurve a). Das vorgegebene Chlorbenzol wird sehr rasch substituiert und - zum anderen Teil - zersetzt (Kurve b). Nach drei Stunden ist kein Chlorbenzol mehr feststellbar. Aber auch Fluorbenzol unterliegt der durch Cäsiumfluorid bewirkten Zersetzung. Deshalb nimmt seine Ausbeute ab, um nach 24 Stunden nur noch 15,4 Molprozent zu betragen. Die Zunahme der Zersetzung wird durch Kurve c graphisch dargestellt. Man muß also bei der Durchführung der Fluorierungsreaktion genau auf die Einhaltung der Reaktionsdauer achten, um optimale Ergebnisse erzielen zu können.

Die Zersetzungsrate der Halogenaromaten nimmt in der Reihe $\text{RbF} < \text{KF} < \text{CsF}$ zu, wofür keine Gründe angegeben werden können. Die qualitativen Versuche 3.3. zeigen, daß sich bei 490° (20 Stunden Dauer) bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit Cäsiumfluorid kein Fluorbenzol mehr nachweisen läßt. Die Zerstörungsreaktion wird also durch Temperaturerhöhung begünstigt. Cäsiumfluorid teilt diese Eigenschaft mit den Fluoriden polyvalenter Metalle.

Bei 400° sinkt die Zersetzungsrate. Cäsiumfluorid zeigt (Abb.4) hier ein ähnliches Verhalten wie Kaliumfluorid bei 450° (Abb.1). Die Chlorbenzolmenge (Kurve b) nimmt nahezu linear mit der Zeit ab, die Ausbeute - Zeit - Kurve für Fluorbenzol verläuft gegen die Zeitachse konvex. Die Zersetzung (Kurve c) ist am Anfang - im Gegensatz zur Umsetzung bei 450° - einflußreicher als die Fluorierung, wahrscheinlich, weil die aktiven Zentren der Cäsiumfluoridkristalle bei längerer Dauer der Reaktion für diese Reaktion unbrauchbar geworden

sind, nicht aber für die Substitution. Bei längerer Reaktionsdauer - etwa ab 16 Stunden - ist der Chlor - Fluor - Austausch die überwiegende Reaktion. Eine noch wesentlich längere Reaktionszeit als 24 Stunden läßt gute Ausbeuten erwarten.

Bei 350° findet kaum mehr Fluorierung statt.

Um die Ausbeute bei 450° zu verbessern, wurde versucht, die Cäsiumfluoridmenge zu erhöhen. Das Formel - Verhältnis Cäsiumfluorid : Chlorbenzol wird von 2 : 1 auf 6 : 1 erhöht.

Ergebnisse der Umsetzungen:

Rk.-Beding.	20 min, 450°	1h, 450°	3h, 450°
Mol-% PhF	52,3	48,1	-
Mol-% PhCl	41,3	-	-
Verluste	6,4	51,9	100,0

Offensichtlich bringt die Erhöhung der Cäsiumfluoridmenge eine Verschlechterung. Die Werte nach 20 Minuten Dauer entsprechen ungefähr denen des Molverhältnisses 2 : 1. Nach längerer Reaktionsdauer findet man aber, daß viel stärkere Zersetzung eintritt und diese die Ausbeute stark mindert. Nach drei Stunden ist die Zersetzung von Chlorbenzol und Fluorbenzol vollständig.

3.8. Umsetzung von Chlorbenzol mit Thallium(I)-fluorid.

Thalliumfluorid ist ein bisher selten verwendetes Fluorid. Vorteilhaft sind leichte Handhabung, da es nicht hygroskopisch ist, und niedriger Schmelzpunkt (327°). Über dieser Temperatur ist die Reaktion mit Chlorbenzol eine Gas - Flüssigkeitsreaktion, Oberflächeneffekte spielen keine Rolle mehr. Außerdem läßt Thalliumfluorid wegen der geringen Differenz der freien Standardbildungsenthalpien günstige fluorierende Eigenschaften erwarten.

Ergebnisse der Umsetzungen:

Rk.-Beding.	20min, 450°	1h, 450°	3h, 450°	8h, 450°	24h, 450°	1h, 400°
Mol-% PhF	6,6	14,1	14,4	21,3	8,0	7,7
Mol-% PhCl	74,9	21,0	5,7	-	-	77,9
Verluste	18,5	64,9	79,9	78,7	92,0	14,4

Rk.-Beding.	3h, 400°	8h, 400°	24h, 400°	1h, 350°	3h, 350°	8h, 350°
Mol-% PhF	23,0	29,6	33,8	3,1	6,5	34,9
Mol-% PhCl	32,6	11,0	13,6	84,6	68,6	35,0
Verluste	44,4	59,4	52,6	12,3	24,9	30,1

Rk.-Beding.	24h, 350°	1h, 300°	8h, 300°	24h, 300°	24h, 250°
Mol-% PhF	46,8	-	12,1	25,1	-
Mol-% PhCl	16,8	72,7	58,7	55,7	
Verluste	36,4	27,3	29,2	19,2	

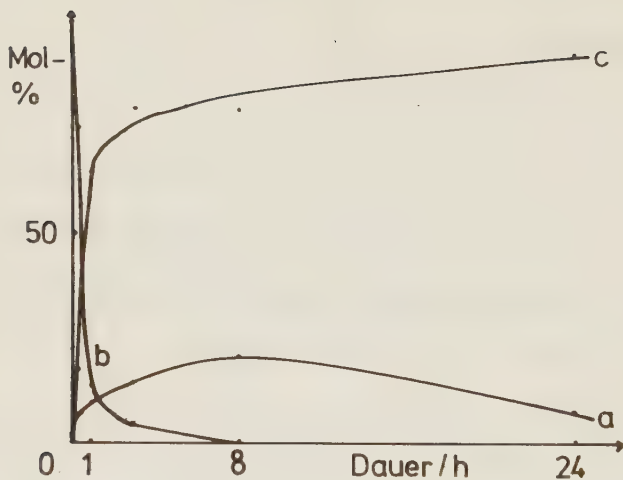


Abb. 5: Umsetzung von Chlorbenzol mit Thallium(I)-fluorid bei 450°.

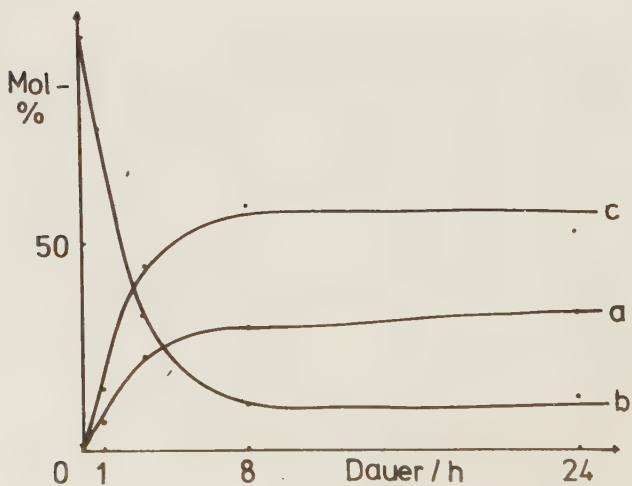


Abb. 6: Umsetzung von Chlorbenzol mit Thallium(I)-fluorid bei 400°.

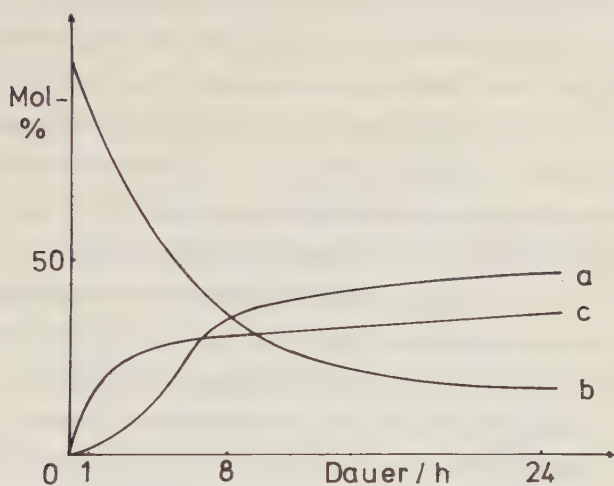


Abb. 7: Umsetzung von Chlorbenzol mit Thallium(I)-fluorid bei 35

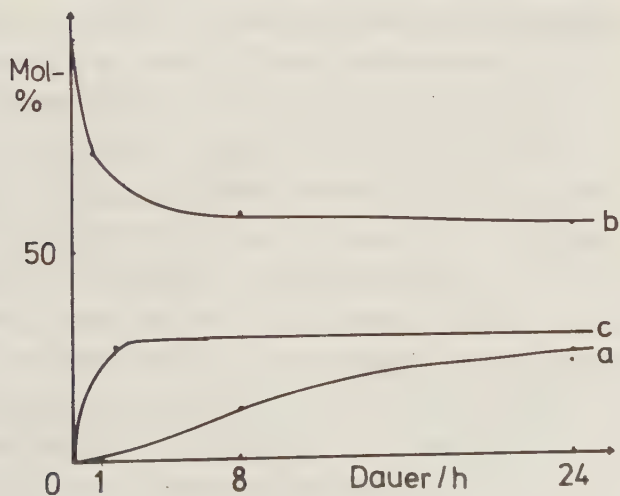


Abb. 8: Umsetzung von Chlorbenzol mit Thallium(I)-fluorid bei 50

Bei 450° zeigt Thallium(I)-fluorid ein ähnliches Verhalten wie Cäsiumfluorid bei der gleichen Temperatur (Abb. 5), wobei geringere Fluorierung (Kurve a) und erhöhte Zersetzung (Kurve c) festzustellen sind. Das vorgegebene Chlorbenzol (Kurve b) ist nach 8 Stunden nicht mehr nachweisbar; Fluorbenzol zeigt ein Bildungsmaximum (hier bei 8 Stunden: 21,3 Molprozent) und wird bei längerer Reaktionsdauer langsam zersetzt. Der hohe Zersetzungs- (78,7 Molprozent bei 8 Stunden Dauer) und der niedrige Fluorierungsgrad zeigen, daß Thallium(I)-fluorid bei 450° wesentlich schlechter für die erwünschte Reaktion geeignet ist als Cäsiumfluorid.

Bei 400° stellt sich offenbar ein Gleichgewicht (Abb. 6) ein. Gegenüber den Verhältnissen nach 8 Stunden ändert sich nach 24 Stunden Reaktionsdauer der Prozentgehalt an Fluorbenzol (Kurve a), Chlorbenzol (Kurve b) und Zersetzungsprodukten (Kurve c) kaum. Der Fluorierungsgrad ist größer (29,6 Molprozent nach 8 Stunden) als bei 450° (maximal 21,3 Molprozent nach 8 Stunden Dauer). In erster Linie ist der Ausbeutegewinn auf geringeren Zersetzungsgrad (78,7 Molprozent nach 8 Stunden bei 450° gegenüber 59,4 Molprozent nach 8 Stunden bei 400°) zurückzuführen. Das Chlorbenzol wird nicht vollständig aufgebraucht, sondern reagiert nach 8 Stunden nicht mehr. Solche Verhältnisse würden dann eintreten, wenn alles Thallium(I)-fluorid in Thalliumchlorid überführt worden wäre. Da Thalliumfluorid und Chlorbenzol im Formelver-

hältnis 2 : 1 vorgegeben werden, sind die stöchiometrischen Voraussetzungen für einen vollständigen Umsatz des Chlorbenzols erfüllt. Durch das bei der Substitution entstehende Thalliumchlorid wird aber das geschmolzene Thalliumfluorid verdünnt. Deshalb ändert sich sein chemisches Potential. Wenn dieses für die Reaktion nicht mehr ausreicht, kommt sie zum Stillstand. So ist zu erklären, daß sich ein Gleichgewicht einstellt.

Wie sieht es aber aus, wenn man die Menge des eingesetzten Thallium(I)-fluorids ändert? Untersucht wurden Ansätze, bei denen das Molverhältnis Thalliumfluorid : Chlorbenzol 6 : 1 statt 2 : 1 war.

Ergebnisse der Umsetzungen:

Reaktionsdauer 8h bei 400°: 30,3 Mol-% PhF; 0 Mol-% PhCl;
69,7 Mol-% Verluste.

Reaktionsdauer 24h bei 400°: 34,4 Mol-% PhF; 0 Mol-% PhCl;
65,6 Mol-% Verluste.

Es zeigt sich hier, daß die Erhöhung der Thalliumfluoridmenge nahezu ausschließlich die Zersetzung des noch vorhandenen Chlorbenzols bewirkt, aber keine Fluorierung. Somit kann also durch Konzentrationserhöhung des Thalliumfluorids die Ausbeute kaum verbessert werden.

Bei 350° ließ sich mit Thalliumfluorid die höchste Ausbeute an Fluorbenzol bei diesem Fluorid erzielen (Abbildung 7). Die Chlorbenzolmenge sinkt (Kurve b), die Ausbeute an Fluorbenzol (Kurve a) und die Menge an Zersetzungsprodukten (Kurve c) steigen, alle mit ständig abnehmender Kurvenneigung. Das ist

ja eigentlich der zu erwartende Kurvenverlauf: Das chemische Potential des Thallium(I)-fluorids nimmt durch die steigende Verdünnung mit Thalliumchlorid mit fortschreitender Reaktionsdauer ab. Deshalb sinkt seine Bereitschaft, mit Chlorbenzol zu reagieren, sei es unter Fluorierung oder unter Zersetzung. Bei 350° übertrifft die Fluorbenzolmenge - zum einzigen Mal bei Thalliumfluorid - bei der Reaktionsdauer über 8 Stunden die Menge an Nebenprodukten. Mit einer Ausbeute von 46,8 Molprozent Fluorbenzol nach 24 Stunden Dauer ist Thalliumfluorid unter diesen Bedingungen ein brauchbares Fluorierungsmittel für Chlorbenzol.

Bei 300° (Abb. 8) liegt Thalliumfluorid schon in fester Form vor. Das wird der Grund sein, daß besonders nach kurzer Reaktionszeit ein unerwartet hoher Anteil an Zersetzungsprodukten (Kurve c) vorliegt. Bei 350° betrug der Zersetzungsanteil nach einer Stunde 12,4 Molprozent, bei 300° dagegen 27,3 Molprozent, obwohl die Zersetzungsreaktion sonst immer durch Temperaturerhöhung begünstigt war. Offensichtlich wird diese Zersetzungsreaktion an der Oberfläche der Kristalle, besonders an deren aktiven Zentren, katalysiert. Diese Katalyse ist an der Phasengrenzfläche der Schmelze weniger gut möglich. In der Fluorierungsreaktion (Kurve a) liefert Thalliumfluorid bei 300° nur noch etwa die halbe Ausbeute gegenüber 350° .

Bei 250° wirkt Thalliumfluorid auch nach 24 Stunden nicht mehr substituierend gegenüber Chlorbenzol.

Da Thalliumfluorid innerhalb eines großen Temperaturbe-

reichs mit Chlorbenzol reagiert, ist es lohnend, die Änderung der Reaktionsfähigkeit mit der Temperatur graphisch aufzutragen und die Reaktionsdauer konstant zu wählen. Es wurde hierfür die Reaktionszeit von 8 Stunden gewählt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 9.

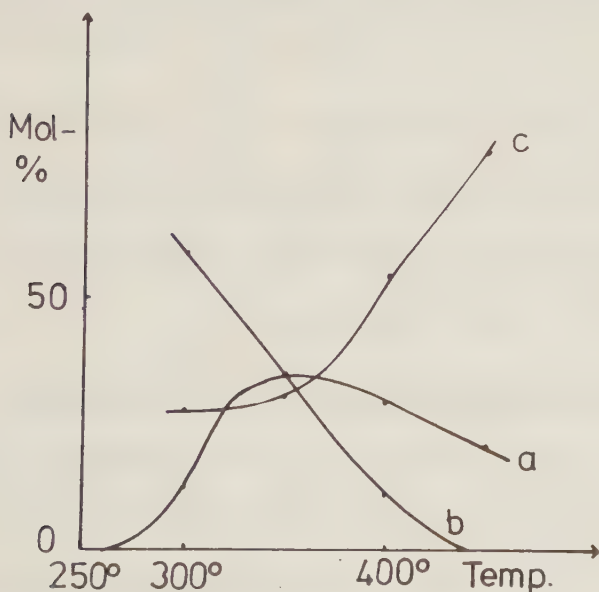


Abb. 9: Umsetzung von Chlorbenzol mit Thallium(I)-fluorid; Reaktionsdauer 8 Stunden.

Man sieht, daß bei 250° noch kein Fluorbenzol entstanden ist (Kurve a). Danach beginnt die Ausbeute zu steigen, um bei 350° ihren Maximalwert zu erreichen. Über 350° wird Fluorbenzol oder Chlorbenzol von der Zersetzung erfaßt,

wie Kurve c zeigt. Bei dieser Temperatur tritt ein steiler Anstieg der Zerstörungskurve ein. Bei 300° ist der Anteil der Zersetzung relativ hoch, weil Thalliumfluorid in fester Form vorliegt und, wie schon postuliert wurde, die Zerstörung besonders stark katalysiert.

Die Fluorbenzolmenge nimmt oberhalb 350° nahezu linear ab. In einer ebenfalls fast linear verlaufenden Kurve (b) nimmt der Molprozentsatz Chlorbenzol mit steigender Temperatur ab.

Eine bestimmte Temperaturschwelle muß überschritten werden, damit Substitution erfolgt. Rund 100° höher sind die optimalen Temperaturbedingungen erreicht; bei weiterer Temperatursteigerung überwiegt die Zersetzung die Neubildung von Fluorbenzol.

3.9. Umsetzung von Chlorbenzol mit Blei(II)-fluorid.

Blei(II)-fluorid brachte nur äußerst geringe Fluorierung: Lediglich bei 450° und 24 Stunden Dauer ließen sich etwa 0,8 Molprozent Fluorbenzol feststellen (Chlorbenzol: 83,4 Molprozent; Verluste: 15,8 Molprozent). Alle anderen Versuche bei geringerer Reaktionsdauer und niedrigerer Temperatur waren ergebnislos. Blei(II)-fluorid ist also für die gewünschte Umsetzung ungeeignet.

3,10. Umsetzungen von Chlorbenzol mit Silber(I)-fluorid.

Silberfluorid war historisch das erste Fluorid, das in der organischen Chemie für den Chlor - Fluor - Austausch verwendet wurde (5, 6).

Ergebnisse der Umsetzungen:

Rk.-Beding.	1h,450°	8h,450°	24h,450°	1h,400°	8h,400°	24h,400°
Mol-% PhF	3,8	2,5	1,0	4,1	4,4	8,9
Mol-% PhCl	66,9	46,4	30,9	63,2	55,4	48,6
Verluste	29,3	51,1	68,1	32,7	40,2	42,5

Rk.-Beding.	20min,350°	1h, 350°	3h,350°	8h,350°	24h,350°
Mol-% PhF	26,1	29,1	29,3	31,3	30,9
Mol-% PhCl	54,5	49,7	46,7	45,6	44,6
Verluste	19,4	21,2	24,0	23,1	24,5

Rk.-Beding.	20min,300°	1h,300°	3h,300°	8h,300°	24h,300°
Mol-% PhF	53,9	58,7	57,5	64,0	59,8
Mol-% PhCl	37,9	30,7	20,4	11,7	9,5
Verluste	8,2	10,6	22,1	24,3	30,7

Rk.-Beding.	20min,250°	1h,250°	3h,250°	8h,250°	24h,250°
Mol-% PhF	48,2	49,3	48,9	41,7	47,2
Mol-% PhCl	37,5	24,0	26,6	33,2	29,7
Verluste	14,3	26,7	24,5	25,1	23,1

Rk.-Beding.	8h,200°	24h,200°	8h,150°	24h,150°
Mol-% PhF	6,1	20,7	4,4	5,7
Mol-% PhCl	78,9	58,8	95,0	87,1
Verluste	15,0	20,5	0,6	7,2

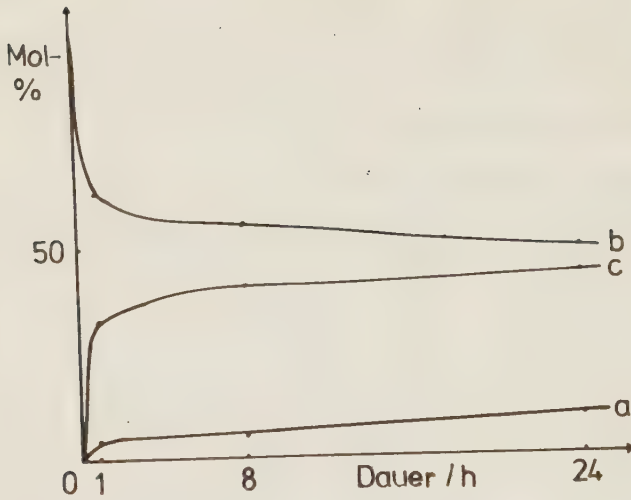


Abb. 10: Umsetzung von Chlorbenzol mit Silber(I)-fluorid bei 400°.

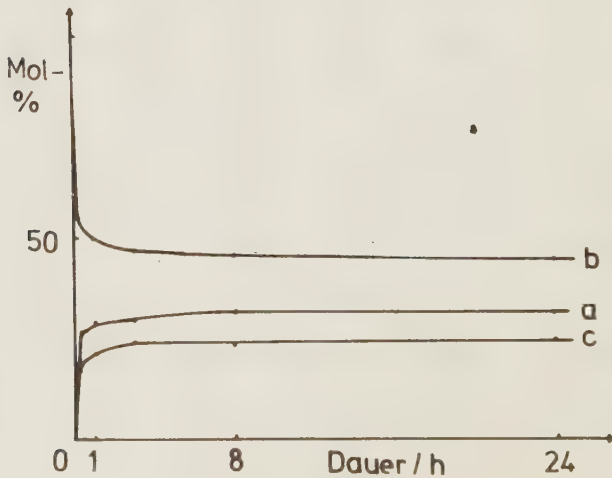


Abb. 11: Umsetzung von Chlorbenzol mit Silber(I)-fluorid bei 350°.

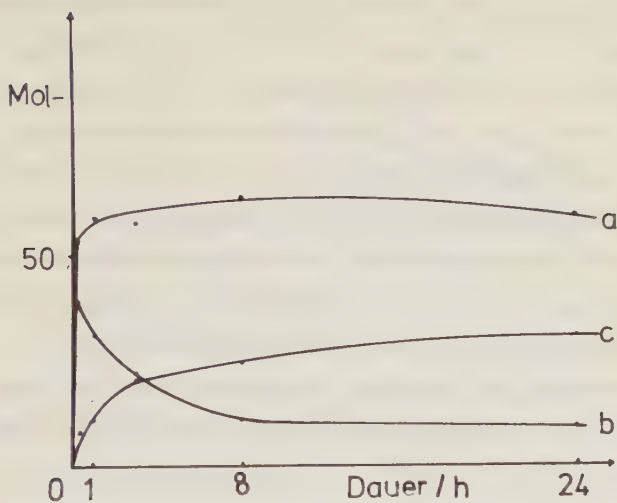


Abb. 12: Umsetzung von Chlorbenzol mit Silber(I)-fluorid bei 300°

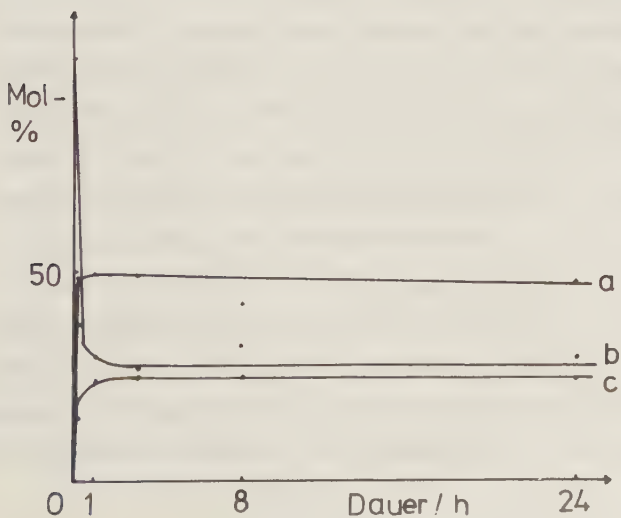


Abb. 13: Umsetzung von Chlorbenzol mit Silber(I)-fluorid bei 250°

Bei 450° wird nur ein sehr geringer Chlor - Fluor - Austausch erzielt. Die Ausbeute sinkt sogar noch bei längerer Reaktionsdauer, die erhebliche Zersetzung erfaßt also auch das Fluorbenzol.

Wie Abbildung 10 zeigt, wirkt Silberfluorid auch bei 400° nur recht wenig substituierend. Bei dieser Temperatur übertreffen die Verluste (Kurve c) die Fluorbenzol - Ausbeute (Kurve a) bei weitem. Zu Beginn der Reaktion, bis etwa zu einer Stunde Dauer, ändern sich die Verhältnisse sehr stark, um dann bei längerer Durchführung der Umsetzung allmählich einen Gleichgewichtszustand anzustreben. Offenbar wird dann die Oberfläche des Silberfluorids teilweise blockiert und so seine Reaktionsbereitschaft immer mehr abgeschwächt.

Eine deutlich verbesserte Reaktionsfähigkeit des Silberfluorids zeigt sich bei 350° (Abb. 11). Silberfluorid reagiert wieder sehr rasch mit Chlorbenzol (Kurve b) zu Fluorbenzol (Kurve a) und zu Zersetzungsprodukten (Kurve c), wobei die Fluorbenzol - Ausbeute die Verluste übertrifft. Wieder wird die Zerstörungsreaktion in starkem Maße durch Temperaturerhöhung begünstigt. Nach drei Stunden Reaktionsdauer ist ein Gleichgewichtszustand erreicht, die Umsätze ändern sich nicht mehr merklich. Das bedeutet wiederum, daß das für beide Umsetzungen, Fluorierung und Zersetzung, benötigte chemische Potential des Silberfluorids zu gering wird. Auf die Gründe für die Änderung des chemischen

Potentials wird später zurückgekommen werden. Die Fluorbenzolausbeute ist mit 31,3 Molprozent nach 8 Stunden Dauer brauchbar.

Wesentlich besser wird die Ausbeute an Fluorbenzol bei 300° (Abb. 12). Sie erreicht mit 64,0 Molprozent nach 8 Stunden Reaktionsdauer, wie Kurve a erkennen läßt, ein Maximum, das nur von Cäsiumfluorid bei 450° übertroffen wurde. Der Verlustanteil (Kurve c) ändert sich mit etwa 25 Prozent gegenüber der Reaktionstemperatur von 350° kaum, eine Beobachtung, die auch noch für die Reaktionstemperatur von 250° zutrifft.

Die Fluorierungsreaktion setzt wiederum sehr rasch ein. Nach einer Stunde sind bereits 58,7 Molprozent Fluorbenzol entstanden. Die Zersetzung findet bei 300° langsamer statt. Nach einer Stunde sind noch 30,7 Molprozent Chlorbenzol (Kurve b) vorhanden und nur 10,6 Molprozent Zersetzungsprodukte. Daß nun die Menge des vorhandenen Chlorbenzols bis auf 11,7 Prozent bei 8 Stunden Dauer absinkt, ist fast ausschließlich auf seine Zerstörung zurückzuführen. Die Aktivität des Silberfluorids für die Fluorierung ist nach einer Stunde weitgehend erloschen. Nach 8 Stunden Dauer tritt der schon bekannte Gleichgewichtszustand ein; das Silberfluorid ist zu reaktionsträge geworden.

Die Verhältnisse bei 250° (Abb. 13) ähneln denen bei 300° ; die Fluorbenzol - Ausbeute (Kurve a) liegt wenig niedriger (Maximum: 49,3 Molprozent nach einer Stunde Dauer). Auch hier zeigt sich wieder, daß die Fluorierung sehr rasch ein-

tritt. Der Gleichgewichtszustand wird nach etwa drei Stunden erreicht. Die Deutung entspricht der bei 300° Reaktionstemperatur gemachten.

Der Verlauf der Reaktion bei 200° ist typisch für das Verhalten von Metallfluoriden gegenüber Chlorbenzol, die ihre optimale Reaktionstemperatur noch nicht erreicht haben (Abb. 14). Fluorbenzol entsteht sehr langsam (Kurve a), die Kurve steigt stetig und erreicht bei der betrachteten Reaktionsdauer kein Maximum. Die Verluste durch Zerstörung (Kurve c) geben ein ähnliches Temperatur - Zeit - Diagramm wie bei 350° , 300° und 250° .

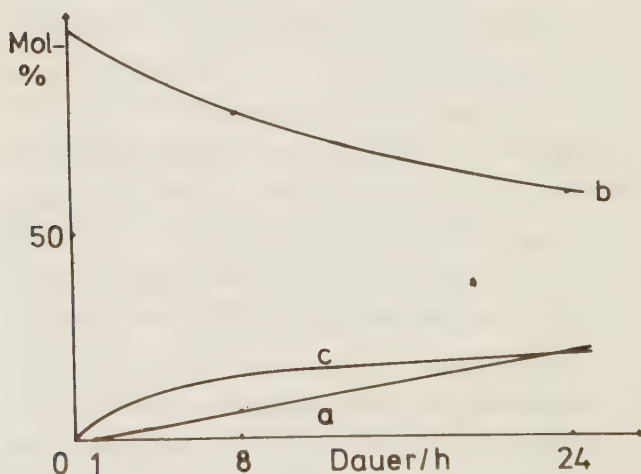


Abb. 14: Umsetzung von Chlorbenzol mit Silber(I)-fluorid bei 200° .

Die Zerstörungsreaktion verläuft hier schneller als die Fluorierung und nimmt später nur noch mäßig zu, während die Chlorbenzolmenge auch nach längerer Dauer noch abnimmt.

Silberfluorid wirkt bei dieser Temperatur nur sehr langsam fluorierend, seine Aktivität für diese Reaktion klingt kaum ab. Nach 24 Stunden sind 20,7 Molprozent Fluorbenzol entstanden.

Bei 150° ist nur noch eine geringfügige Fluorierung zu beobachten (5,7 Molprozent Fluorbenzol, 7,2 Molprozent Verluste). Diese Reaktionstemperatur kommt also für die erwünschte Fluorbenzol - Darstellung nicht in Frage.

Bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit Silberfluorid stellen sich immer wieder Gleichgewichtszustände ein, die eine Erhöhung der Fluorbenzol - Ausbeute verhindern. Was mögen nun die Gründe dafür sein?

Zweifelloos kann das nur daran liegen, daß das Silberfluorid seine Aktivität für die Reaktion verliert. Da stets zwei Formeleinheiten Fluorid auf eine Formeleinheit Chlorbenzol trafen, kann das also nicht an fehlendem Silberfluorid liegen.

Silberfluorid ist eine hornartige Masse, die sich kaum pulverisieren läßt. Außerdem neigt es zu Mischkristallbildung mit entstehendem Silberchlorid (48). Es war schon bekannt, daß diese Mischkristalle für den Chlor - Fluor - Austausch wenig wirksam sind. Nun ist es möglich, daß die

relativ geringe Oberfläche des Silberfluorids durch diese Mischkristallbildung stark an Reaktionsfähigkeit verliert und deshalb die Umsetzung stagniert.

Eine andere Möglichkeit wäre, daß das Silber(I)-fluorid zu elementarem Silber reduziert wird und deshalb die erwünschte Reaktion nicht mehr bewirken kann. Debye - Scherrer - Aufnahmen sollen zeigen, was mit dem Silberfluorid während der Reaktion vorgeht.

Mit Debye - Scherrer - Aufnahmen wurde der Ansatz untersucht, der die höchste Ausbeute an Fluorbenzol erbracht hatte. Als optimale Reaktionstemperatur waren 300° , als beste Reaktionsdauer 8 Stunden festgestellt worden. Der nach der Umsetzung und nach Verdampfen der flüchtigen Verbindungen erhaltene feste Rückstand ergab die in Abbildung 15 d durch Strichdiagramm dargestellte Pulveraufnahme. Zum Vergleich wurden Aufnahmen von Silber (Abb. 15 a), Silberfluorid (Abb. 15 b) und Silberchlorid (Abb. 15 c) gemacht und ebenfalls in Strichdiagramme übertragen.

Wir sehen hier deutlich, daß hauptsächlich Silber - durch Reduktion - entstanden ist (Reflex 2, 3, 5 und 6 in Abbildung 15 d). Auch Silberchlorid (Reflex 1 und 4) ist noch zu erkennen, das durch den Chlor - Fluor - Austausch entstanden ist. Überraschenderweise ist weder Silberfluorid noch ein Mischkristallisat Silberfluorid / Silberchlorid zu beobachten. Die festgestellte Blockierung des Silberfluorids kommt also nicht durch Mischkristallbildung zustande. Der

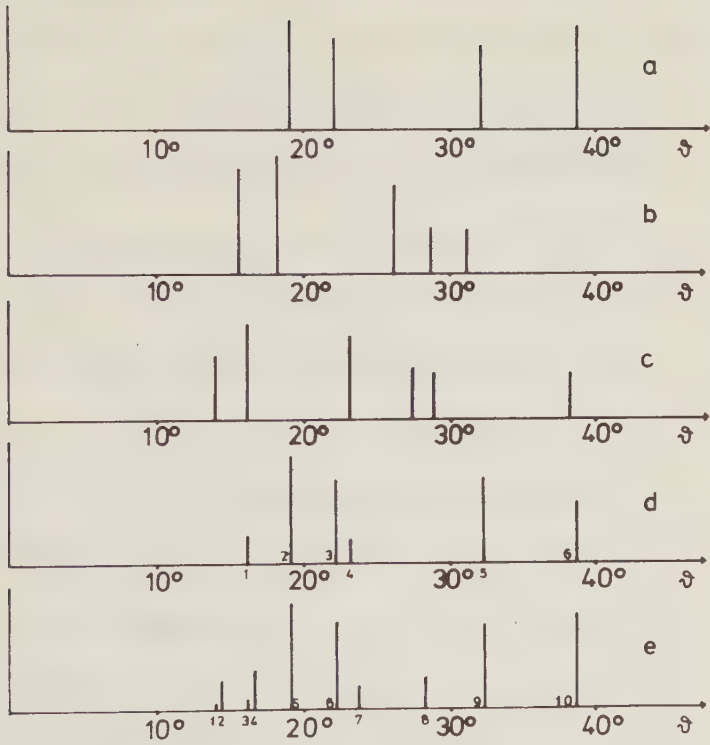


Abb. 15: Debye - Scherrer - Aufnahmen der festen Reaktionsprodukte

beobachtete Gleichgewichtszustand ist dadurch zu erklären, daß noch nicht umgesetztes Silberfluorid - im Gegensatz zu Silberchlorid - durch die anwesenden organischen Verbindungen reduziert wird. Die Substitution findet rascher als die Reduktion statt, so daß gute Fluorbenzol - Ausbeuten zu beobachten sind.

Wenn auch Silberchlorid oxidierend wirken würde, müßte die Zersetzungsrate noch nach 8 Stunden zunehmen und das vorhandene Chlorbenzol weiter abgebaut werden, was nicht der Fall ist. Wie läuft aber die Umsetzung zu Beginn der Reaktionsdauer? Treten hier die in der Literatur erwähnten Mischkristalle auf? Schon nach zehn Minuten Reaktionszeit erhält man das gleiche Debyeogramm wie nach 8 Stunden. Selbst Spuren von Mischkristallen oder Silberfluorid sind nach Pulveraufnahmen nicht wahrzunehmen.

Anders sieht erst die Aufnahme der Reaktionsprodukte nach vier Minuten Reaktionsdauer aus (Abbildung 15 e). Auch hier ist schon elementares Silber die Hauptkomponente (Reflexe 5, 6, 9 und 10). Neben den sehr schwachen Linien 1 und 3, die dem Silberchlorid zuzuordnen sind, treten aber stärkere auf (2 und 4), die zwischen den entsprechenden Reflexen des Silberfluorids und des Silberchlorids liegen und so zu deuten sind, daß sich Mischkristalle aus Silberfluorid und Silberchlorid gebildet haben. Auch Linie 7 liegt zwischen zwei sich entsprechenden Linien des Silberfluorids und Silberchlorids und deutet auf Mischkristallbildung hin.

Die Substitution findet also sehr rasch statt.

Schon nach zehn Minuten ist im Debyeogramm kein Silberfluorid mehr wahrzunehmen. Das widerspricht etwas den durch gaschromatographische Analyse erhaltenen Ergebnissen.

Danach war die maximale Ausbeute an Fluorbenzol erst nach acht Stunden (bei 300°) erreicht. Die Empfindlichkeit der Pulvermethode reicht aber nicht aus, um noch vorhandene Silberfluoridspuren (in Form von Mischkristallen) festzustellen.

Wenn die Oberfläche des Silberfluorids vergrößert würde, müßte die Ausbeute an Fluorbenzol verbessert werden können. Deshalb wurden die Ansätze bei 300° und 250° mit Formelverhältnis Silberfluorid : Chlorbenzol 6 : 1 wiederholt.

Ergebnisse der Umsetzungen:

Rk.-Beding.	1h, 300°	8h, 300°	24h, 300°	1h, 250°	8h, 250°	24h, 250°
Mol-% PhF	62,8	31,8	29,4	65,4	59,8	59,9
Mol-% PhCl	-	-	-	-	-	-
Verluste	37,2	68,2	70,6	34,6	40,2	40,1

Bei 300° Reaktionstemperatur bringt eine Erhöhung der Silberfluoridmenge, wie aus Abbildung 16 ersichtlich, keine Verbesserung der Fluorbenzol - Ausbeute mit sich. Wie schon bei Thalliumfluorid beobachtet, bedeutet diese Erhöhung nur eine Steigerung der Zersetzungsverluste. Die Fluorierung findet rasch statt; nach einer Stunde ist kein Chlorbenzol (Kurve b) mehr vorhanden. Die Zerstörung (Kurve c) verläuft langsamer, erfaßt aber hier auch das Fluorbenzol. Nach acht Stunden stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die

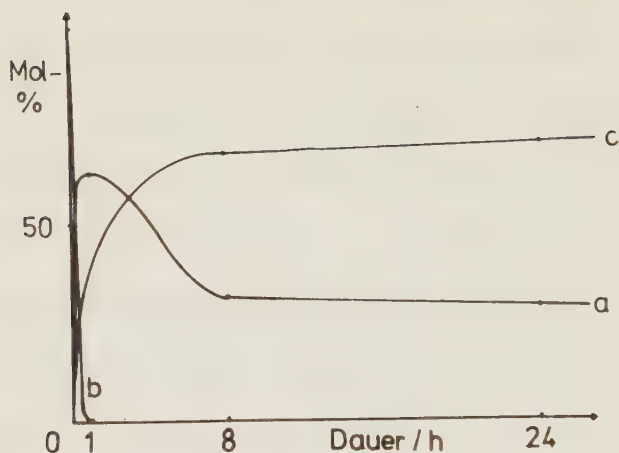


Abb. 16: Umsetzung von Chlorbenzol mit Silber(I)-fluorid
(Formelverhältnis 1 : 6) bei 300°.

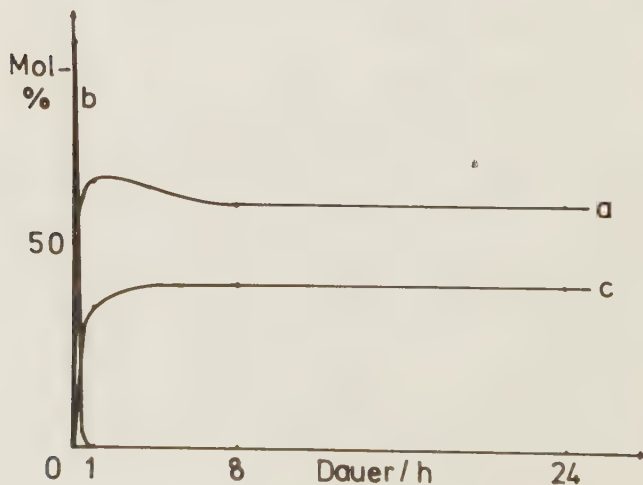


Abb. 17: Umsetzung von Chlorbenzol mit Silber(I)-fluorid
(Formelverhältnis 1 : 6) bei 250°.

Aktivität des Silberfluorids für diese Reaktion ist dann erschöpft.

Bei 250° liegen die Verhältnisse ähnlich (Abbildung 17). Die Fluorbenzol - Ausbeute (Kurve a) ist etwas höher, die Zersetzung (Kurve c) niedriger als bei 300°. Der Kurvenverlauf ist hier aber analog zu dem bei 300°. Die Fluorbenzol - Ausbeute ist nach einer Stunde deutlich höher als beim Molverhältnis 2 : 1 (65,4 Molprozent gegenüber 49,3 Molprozent); allerdings wird sie nach längerer Reaktionsdauer wieder abgebaut.

Diese Versuche ergeben also, daß das Ausmaß der Zersetzung von der Menge des eingesetzten Silberfluorids abhängt.

Auch hier wird ein Gleichgewicht erreicht, wenn die Oberfläche zur Zersetzungsreaktion nicht mehr befähigt ist. Die Blockierung der Oberfläche, die für eine Ausbeuteminderung verantwortlich war, ist nur günstig für die Fluorbenzol - Ausbeute, da dadurch ein Abbau des entstandenen Fluorbenzols vermieden wird.

Aus Debye - Scherrer - Aufnahmen ergab sich, daß Silberfluorid im Verlauf der Reaktion zu Silber reduziert wird und Chlorbenzol und Fluorbenzol dadurch oxidiert werden. Da gegenüber früheren Versuchen die Silberfluorid - Menge verdreifacht wurde, fällt die Oxidation der Halogenaromaten stärker ins Gewicht. Selbst nach vollständigem Verbrauch des eingesetzten Chlorbenzols sinkt die Ausbeute an Fluorbenzol zeitabhängig, was auf langsamen oxidativen Abbau durch Silberfluorid schließen läßt.

Da Silberfluorid in einem großen Temperaturbereich mit Chlorbenzol reagiert, kann es aufschlußreich für die Deutung des Systems sein, die Temperaturabhängigkeit der Ausbeute graphisch darzustellen und die Reaktionsdauer mit acht Stunden konstant zu halten. Das ist in Abbildung 18 geschehen.

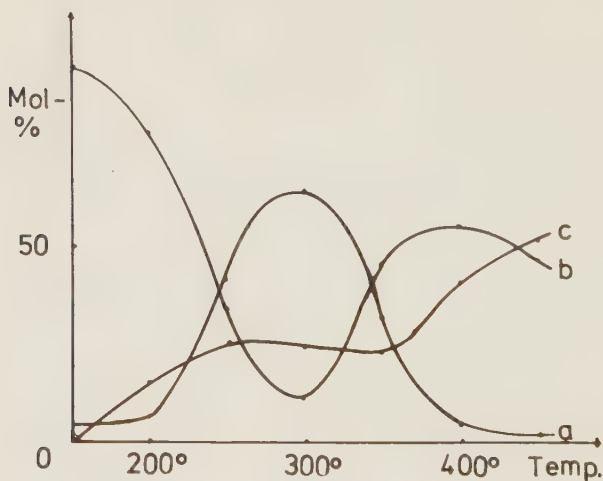


Abb. 18: Umsetzung von Chlorbenzol mit Silber(I)-fluorid, Reaktionsdauer acht Stunden.

Bei 200° entsteht nur wenig Fluorbenzol (Kurve a). Die bei anderen Fluoriden schon festgestellte Temperaturschwelle ist noch nicht erreicht. Dann beginnt die Ausbeute stark zu steigen, um bei 300°, also 100° höher (wie bei Thalliumfluorid!) ihr Maximum zu erreichen.

Entsprechend sinkt bis zu dieser Temperatur die Chlorbenzol - Menge (Kurve b). Die Verluste (Kurve c) steigen bis 250° und bleiben bis 350° konstant, weil dann wegen der starken Fluorierung Silberfluorid - Silberchlorid - Mischkristalle vorliegen, die geringere katalytische Aktivität für die Zersetzungsreaktion besitzen.

Bei 350° wird überraschenderweise weniger Chlorbenzol zu Fluorbenzol umgesetzt, die Kurve b steigt wieder. Hier muß sich die Oberfläche des Silberfluorids so verändern, daß die Reaktionsbereitschaft für die Substitution (ein wenig auch für die Zersetzung) sinkt. Die verringerte Aktivität dürfte auf Einbuße von aktiven Zentren durch Sinterung (Schmelzpunkt von Silber(I)-fluorid 423°) zurückzuführen sein.

Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt die Zersetzung und erfaßt das Chlorbenzol immer stärker. Fluorierung findet wegen der Sinterung kaum statt; die Zerstörung ist nicht in so starkem Maße von der Anwesenheit aktiver Zentren abhängig. Außerdem liegen wegen geringen Chlor - Fluor - Austauschs nur noch wenig Silberchlorid - Silberfluorid - Mischkristalle vor, Silberfluorid überwiegt und beeinflusst die Zersetzung weit stärker, wie wir beim Studium der Debye - Scherrer - Aufnahmen feststellen konnten. Die Reaktion von Silberfluorid mit Chlorbenzol ist so stark exotherm, daß sie sogar mit Hilfe der Differentialthermoanalyse verfolgt werden konnte (Aufheizrate $20^{\circ}/\text{min}$). Bei 230° beginnt die Reaktion; die aufgezeichnete Kurve durchläuft ein Maximum

bei 285° , um dann wieder auf den vor Beginn der Reaktion beobachteten Wert abzusinken. Das entspricht der in Abbildung 18 festgestellten Temperaturschwelle. Im Reaktionsgemisch konnte gaschromatographisch Fluorbenzol nachgewiesen werden.

Bei Cäsiumfluorid und Thalliumfluorid wurden ebenfalls differentialthermoanalytische Untersuchungen unter den gleichen Bedingungen wie oben unternommen. Exotherme Ereignisse konnten nicht beobachtet werden, obwohl nach beiden Untersuchungen Fluorbenzol nachgewiesen werden konnte. Die Wärmeentwicklung reichte aber in diesen beiden Fällen nicht aus, um ein wahrnehmbares Signal zu ergeben.

3.11. Umsetzung von Zinkfluorid mit Chlorbenzol.

Zinkfluorid wird in der anorganischen Chemie erfolgreich für den Chlor - Fluor - Austausch verwendet.

Obwohl qualitative Versuche bei 490° zeigten, daß Fluorbenzol entstanden war, konnte bei keinem der bei 450° durchgeführten Ansätze (über eine, acht und vierundzwanzig Stunden Reaktionsdauer) das erwünschte Produkt festgestellt werden. Bei 390° waren schon die qualitativen Ansätze erfolglos, eine quantitative Untersuchung erübrigte sich deshalb.

3.12. Umsetzung von Cadmiumfluorid mit Chlorbenzol.

Bei Cadmiumfluorid zeigten Versuche bei 450° , daß Fluorbenzol nur in sehr geringen Anteilen entsteht (acht Stunden Dauer: 1,6 Molprozent; vierundzwanzig Stunden Dauer: 1,3 Molprozent). Die qualitativen Versuche bei 490° ließen eine wesentlich höhere Ausbeute erhoffen. Temperaturerhöhung wird also die Reaktion stark begünstigen. Sowohl nach acht als auch nach vierundzwanzig Stunden Dauer waren noch 90,6 Molprozent Chlorbenzol vorhanden, ein Zeichen, daß das nicht polyvalente Cadmium(II) die Zersetzung nur wenig katalysiert.

3.13. Umsetzung von Quecksilber(I)-fluorid mit Chlorbenzol.

Quecksilber(I)-fluorid konnte wegen seiner Zersetzlichkeit nur bei Temperaturen unterhalb 300° eingesetzt werden, da die Gefahr bestand, daß die Reaktionsbombenrohre platzen würden.

Ergebnisse der Umsetzungen:

Rk.-Beding.	1h, 300°	8h, 300°	24h, 300°	1h, 250°	8h, 250°	24h, 250°
Mol-% PhF	3,9	5,3	6,2	-	6,2	7,6
Mol-% PhCl	62,4	58,6	54,0		42,2	62,6
Verluste	33,7	36,1	39,8		51,6	29,8

Bei 200° wirkt Quecksilber(I)-fluorid nicht mehr fluorierend gegenüber Chlorbenzol.

Die Abbildung 19 erläutert das Verhalten bei 300° .

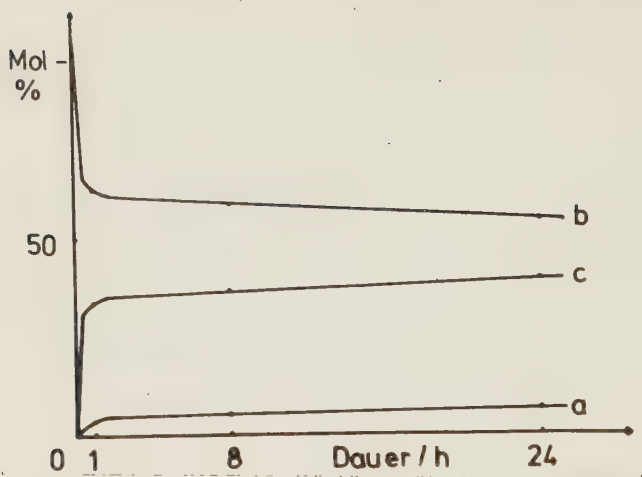


Abb. 19: Umsetzung von Chlorbenzol mit Quecksilber(I)-fluorid bei 300°.

Quecksilber(I)-fluorid wirkt sowohl bei 300° als auch bei 250° nur in recht geringem Maße fluorierend (Kurve a) und in hohem Maße zersetzend (Kurve c) auf das Chlorbenzol (Kurve b). Es stellt sich recht bald ein Gleichgewicht ein, bei 300° etwa nach drei Stunden, bei 250° etwa nach acht Stunden.

Wie schon festgestellt wurde, ist für das Eintreten des Gleichgewichtszustandes notwendig, daß die Reaktionsfähigkeit des Metallfluorids erschöpft ist.

Quecksilber(I) - Verbindungen wirken oxidierend. Es wäre möglich, daß durch Chlorbenzol, Fluorbenzol und reduzierend

wirkende organische Zersetzungsprodukte alles für die Substitution aktivierte Quecksilber(I)-fluorid zu elementarem Quecksilber reduziert wird und deshalb die Fluorbenzol - Ausbeute so gering ist. Tatsächlich ist das so. Nach der Umsetzung wurde Quecksilber festgestellt und so der Deutungsversuch bestätigt.

Was ist nun zu erwarten, wenn die vorgegebene Quecksilber(I)-fluorid - Menge verdreifacht wird, so daß auf ein mMol Chlorbenzol drei mMol Quecksilber(I)-fluorid treffen?

Dazu wurde ein Ansatz bei 300° und einer Stunde Dauer ausgeführt.

Ergebnis der Umsetzung: 2,7 Mol-% Fluorbenzol; 28,0 Mol-% Chlorbenzol; 69,3 Mol-% Verluste.

Durch die Erhöhung der Fluoridmenge sinkt die Ausbeute an Fluorbenzol. Besonders stark aber nimmt das Chlorbenzol ab, die Verluste sind also viel stärker als bei geringerem Quecksilber(I)-fluorid - Überschuß.

Die zerstörende Wirkung des Quecksilber(I)-fluorids, das heißt seine oxidierende Fähigkeit, verhindert also im Gegensatz zu dem weniger oxidierend wirkenden Silber(I)-fluorid eine brauchbare Ausbeute an Fluorbenzol. Die geringe Ausbeute und die baldige Erreichung des Gleichgewichtszustands sind hier nicht durch Veränderung der Oberfläche des Fluorids zustandegekommen, sondern durch den Verbrauch des Fluorids durch Reduktion. Quecksilber(I)-fluorid ist also für den Chlor - Fluor - Austausch beim Chlorbenzol nicht geeignet.

3.14. Umsetzungen von Quecksilber(II)-fluorid mit Chlorbenzol.

Auch Quecksilber(II)-fluorid konnte erst bei Temperaturen unter oder gleich 300° eingesetzt werden, da das eventuell bei der Substitution entstehende Quecksilber(II)-chlorid bei 302° sublimiert und deshalb bei höheren Temperaturen die Gefahr bestand, daß die Bombenrohre platzen würden.

Untersucht wurden die Reaktionstemperaturen von 300° und 200° . Bei 200° war nach einer, acht und vierundzwanzig Stunden Reaktionsdauer kein Fluorbenzol festzustellen. Bei 300° waren nach acht Stunden 3,9 Molprozent, nach vierundzwanzig Stunden 3,0 Molprozent Fluorbenzol festzustellen. Die Verluste lagen bei 20,8 Molprozent.

Bei Quecksilber(II)-fluorid überwiegt erneut die oxidierende Wirkung die substituierende. Nach der Umsetzung war elementares Quecksilber entstanden. So wurde das Fluorid verbraucht, ehe es Chlor gegen Fluor austauschen konnte. Deshalb ist hier die Ausbeute an Fluorbenzol so gering geblieben, obwohl gerade dieses Fluorid, das in der organischen Chemie eigentlich immer bei schwierigem Austausch erfolgreich war, eine hohe Ausbeute erwarten ließ.

4. Umsetzungen von Chlorbenzol mit Metallfluoriden in Thallium(I)-fluorid - Schmelzen.

Wie wir gesehen haben, spielen Oberflächeneffekte bei den bisher betrachteten Umsetzungen eine entscheidende Rolle. Wenn die reaktiven Zentren der Fluoridkristalle blockiert werden, kommt die Reaktion zum Stillstand. Um diese Nachteile zu vermeiden, wurde nun versucht, die Umsetzungen in geeigneter Schmelze durchzuführen.

Diese Salzschnmelzen müssen folgende Eigenschaften haben:

1. Der Schmelzpunkt muß möglichst weit unter der für die Reaktion möglichen Temperatur liegen.
2. Die Schmelzen müssen wenigstens zum Teil die Fluoride lösen.
3. Sie sollten nicht in die Reaktion eingreifen. Sie dürfen also nicht oxidierend wirken. Außerdem kommen die Salze der Halogene Chlor, Brom und Jod nicht in Frage, weil sie die erwünschte Fluorierung umkehren würden.

Auf der Suche nach dem geeigneten Salz stießen wir auf das Thallium(I)-fluorid (Schmelzpunkt 327°). Obwohl dieses doch deutlich zersetzend und fluorierend auf Chlorbenzol wirkt, war es doch interessant, festzustellen, inwieweit sich diese Eigenschaften bei Zusatz anderer Fluoride ändern. Das Molverhältnis Thallium(I)-fluorid : Metallfluorid : Chlorbenzol war in allen Fällen 6 : 2 : 1.

4.1. Die Umsetzungen im allgemeinen.

Um die Wirksamkeit der Schmelze zu untersuchen, wurden Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid, Cäsiumfluorid und Silberfluorid in Thallium(I)-fluoridschmelzen gelöst und acht Stunden mit Chlorbenzol umgesetzt.

Ergebnisse der Umsetzungen:

Rk.-Beding.	KF, 450°	RbF, 450°	CsF, 450°	AgF, 450°	CsF, 400°
Mol-% PhF	7,4	4,9	11,9	31,3	21,2
Mol-% PhCl	-	-	-	-	-
Verluste	92,6	95,1	88,1	68,7	78,8

Rk.-Beding.	AgF, 400°	CsF, 350°	AgF, 350°
Mol-% PhF	52,0	40,3	32,3
Mol-% PhCl	-	9,2	33,9
Verluste	48,0	50,5	33,8

Zum Vergleich die Werte für Thallium(I)-fluorid allein (acht Stunden Dauer):

bei 450°: 21,3 Mol-% PhF; kein PhCl; 78,7 Mol-% Verluste.

bei 400°: 29,6 Mol-% PhF; 11,0 Mol-% PhCl; 59,4 Mol-% Verluste.

bei 350°: 34,9 Mol-% PhF; 35,0 Mol-% PhCl; 30,1 Mol-% Verluste.

Man sieht, daß die Alkalimetallfluoride in Thallium(I)-fluorid bei 450° und 400° die Ausbeute erheblich vermindern. Das mag daran liegen, daß durch die Verdünnung des Thalliumfluorids sein chemisches Potential für die Fluorierung deutlich verringert wird. Die Zerstörungsreaktion des Chlorbenzols durch Thalliumfluorid führt außerdem zu

stärkerem Abbau gegenüber früheren Ansätzen, da hier dreimal so viel Fluorid auf das Chlor- und Fluorbenzol trifft.

Daß auch Cäsiumfluorid in Schmelzen geringer substituierend wirkt, hat ebenfalls seinen Grund in der Änderung seines chemischen Potentials.

Bei 350° zeigt es sich, daß die Fluorbenzol - Ausbeute gering erhöht wird. Man muß aber beachten, daß gegenüber früheren Versuchen die dreifache Menge Fluorid eingesetzt wurde. So sind auch die höheren Verluste zu erklären.

Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid und Cäsiumfluorid in Thallium(I)-fluoridschmelze zeigen also gegenüber reinem Thalliumfluorid keinen Vorteil. Anders liegt der Fall bei Silberfluorid in Schmelze, das nunmehr einer genaueren Untersuchung unterzogen werden soll.

4.2. Umsetzungen von Silber(I)-fluorid in Thallium(I)-fluoridschmelze mit Chlorbenzol.

Ergebnisse der Umsetzungen:

Rk.-Beding.	20min, 450°	1h, 450°	3h, 450°	8h, 450°	24h, 450°
Mol-% PhF	32,1	46,5	47,0	31,3	10,2
Mol-% PhCl	40,5	9,8	3,7	-	-
Verluste	27,4	43,7	49,3	68,7	89,8

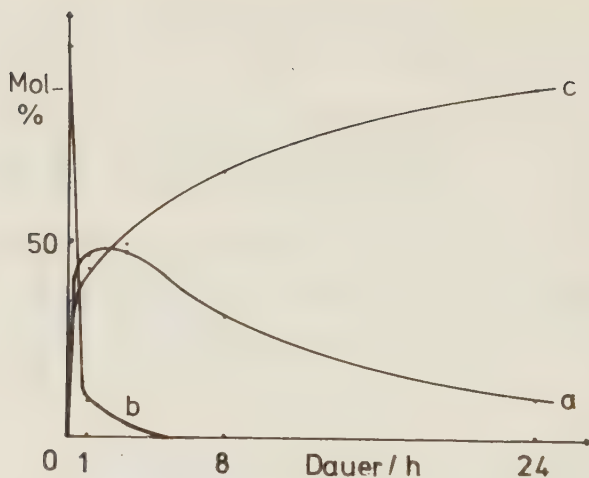


Abb. 20: Umsetzung von Chlorbenzol mit Silber(I)-fluorid
in Thallium(I)-fluorid - Schmelze bei 450° .

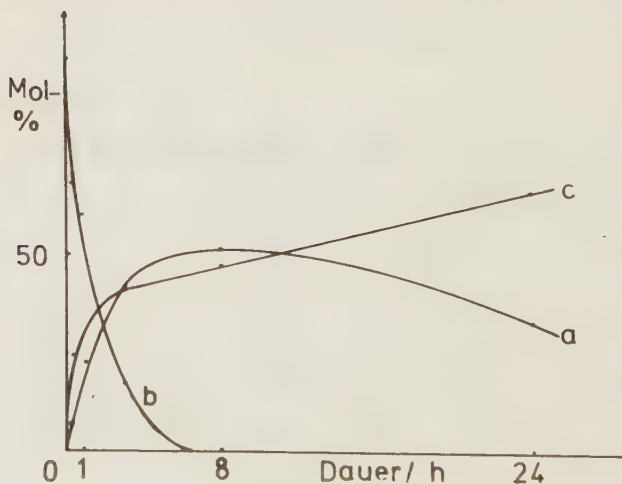


Abb. 21: Umsetzung von Chlorbenzol mit Silber(I)-fluorid
in Thallium(I)-fluorid - Schmelze bei 400° .

Rk.-Beding.	20min, 400°	1h, 400°	3h, 400°	8h, 400°	24h, 400°
Mol-% PhF	6,5	15,7	41,6	52,0	33,7
Mol-% PhCl	68,5	60,6	17,0	-	-
Verluste	25,0	23,7	41,4	48,0	66,3

Bei 450° zeigen die Diagramme (Abbildung 20) ein ähnliches Bild wie bei reinem Thallium(I)-fluorid, nur daß die Fluorbenzol - Ausbeute (Kurve a) erhöht wurde. Silberfluorid zeigte bei 450° nur geringfügige fluorierende Wirkung. Nun aber bedingt der Zusatz dieses Salzes einen raschen Anstieg der Fluorbenzol - Ausbeute (Maximum: 47,0 Molprozent nach drei Stunden). Bei Thalliumfluorid allein war die Maximalausbeute erst nach acht Stunden erreicht und betrug nur 21,3 Molprozent. Die Erklärung ist darin zu suchen, daß in der Thallium(I)-fluorid - Schmelze die Oberfläche des Silberfluorids nicht verändert und deshalb nicht blockiert wurde. Deshalb kann es besser substituierend wirken. Allerdings tritt dann schon, wie zu erwarten, die Zerstörung (Kurve c) von Chlorbenzol und Fluorbenzol ein. Das war ja schon bei den Umsetzungen von Chlorbenzol mit Cäsiumfluorid beziehungsweise Thalliumfluorid bei 450° zu beobachten. Die Fluorbenzol - Ausbeute sinkt deshalb wieder ab. Auch die Tatsache, daß das vorhandene Chlorbenzol (Kurve b) schnell umgesetzt wird, ist nicht neu.

Bei 400° zeigt sich ein ähnliches Bild (Abbildung 21). Durch die Silberfluorid - Zugabe, das bei 400° ebenfalls

kaum fluoriert, wird auch hier eine Erhöhung der Ausbeute an Fluorbenzol (Kurve a) gegenüber reinem Thalliumfluorid erzielt. Sie beträgt hier maximal 52,0 Molprozent nach acht Stunden Dauer. Die Umsetzung erfordert also im Gegensatz zu der bei 450° einen längeren Zeitraum bis zur Erzielung der optimalen Ausbeute. Die Reaktion ist ebenfalls wieder von großen Verlusten durch Zersetzung begleitet, die auch das Fluorbenzol erfaßt und damit die Ausbeute drückt. Das vorgegebene Chlorbenzol (Kurve b) reagiert langsamer als bei 450° .

Abschließend läßt sich sagen, daß die Fluorierung des Chlorbenzols mit Silberfluorid in Thallium(I)-fluorid - Schmelzen zwar eine Erhöhung der Fluorbenzol - Ausbeute gegenüber der Umsetzung mit reinem Thallium(I)-fluorid beziehungsweise Silber(I)-fluorid brachte, aber die Zersetzungsnebenreaktion erheblich war. Deshalb ist dieses Verfahren für die Darstellung von Fluorbenzol schlecht geeignet.

5. Reaktionen von Chlorbenzol mit Metallfluoriden in polaren Lösungsmitteln.

Nachdem die Umsetzungen von festen und geschmolzenen Metallfluoriden mit Chlorbenzol betrachtet worden sind, ist es wichtig, festzustellen, inwieweit die heute für viele Substitutionen erfolgreiche Solvatisierung durch wasserfreie polare Lösungsmittel die Reaktionsbedingungen mildern und vor allem die Ausbeute an Fluorbenzol verbessern kann.

Wie schon früher festgestellt wurde (38,39), ist der niedrige Solvatisierungsgrad des Fluoridions in polaren Lösungsmitteln für die Erleichterung der Substitution verantwortlich. Es wurde nun versucht, verschiedene Fluoride in den üblichen polaren Lösungsmitteln mit Chlorbenzol umzusetzen. Die mögliche obere Temperaturgrenze war durch den Siedepunkt des Lösungsmittels festgelegt.

Zunächst eine Zusammenstellung der verwendeten polaren Lösungsmittel mit Angabe der für die Umsetzung wichtigen Größen, den Siedepunkten und den Dielektrizitätskonstanten:

	Siedepunkt(40)	Diel.-Konst.
Formamid	105°/11 Torr	109 (41)
N-Methylformamid	183°	190 (41)
N,N-Dimethylformamid	153°	36,7 (42)
N-Methylacetamid	204°	179 (44)
N-Methylpyrrolidon	200°	
Tetramethylensulfon	153°/18 Torr	44 (43)
Dimethylsulfoxid	189°	49 (49)
Hexamethylphosphorsäuretriamid (45, 46, 47)	235°	30 (49)

Das Molverhältnis $MF_x : PhCl : \text{Lösungsmittel}$ war in allen Fällen $2/x : 1 : 20$.

In diesen Lösungsmitteln wurden nun Kaliumfluorid, Thallium(I)-fluorid, Quecksilber(I)-fluorid und Silber(I)-fluorid dispergiert und mit rund 1g Chlorbenzol umgesetzt.

5.1. Umsetzungen von Kaliumfluorid mit Chlorbenzol in polaren Lösungsmitteln.

Kaliumfluorid erwies sich früher (siehe Einleitung) für den Chlor - Fluor - Austausch in polaren Lösungsmitteln bei aktivierten Aromaten als gut brauchbar. Es war deshalb wichtig, festzustellen, inwieweit seine Wirksamkeit auf das Chlorbenzol ausgedehnt werden konnte. Deshalb wurden ausführliche Untersuchungen dieses Systems gemacht.

Unter zunehmend verschärften Bedingungen wurden folgende Lösungsmittel verwendet:

- a) Reaktionstemperatur 150° , Dauer: sechs Stunden.

Verwendete Lösungsmittel: Formamid, N-Methylformamid, Dimethylformamid, Tetramethylensulfon, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon.

- b) Reaktionstemperatur 170° , Dauer: sechs Stunden.

Verwendete Lösungsmittel: Formamid, N-Methylformamid, N-Methylacetamid, Tetramethylensulfon, Hexamethylphosphorsäuretriamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid.

c) Reaktionstemperatur 185° ; Dauer: vierundzwanzig Stunden.

Verwendete Lösungsmittel: N-Methylacetamid, Tetramethylsulfon, Hexamethylphosphorsäuretriamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid.

Dauer: vierundfünfzig Stunden. Tetramethylsulfon.

d) Reaktionstemperatur 230° ; Dauer: vierundfünfzig Stunden.

Verwendete Lösungsmittel: Tetramethylsulfon, Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Alle diese Umsetzungen brachten kein Ergebnis. Fluorbenzol war bei keinem Ansatz entstanden. Kaliumfluorid reagiert ohne Lösungsmittel mit Chlorbenzol erst bei Temperaturen über 400° . Das anwesende polare Lösungsmittel kann an der Reaktionsträgheit des Kaliumfluorids bei Temperaturen bis zu 230° nichts ändern.

5.2. Umsetzungen von Thallium(I)-fluorid mit Chlorbenzol in polaren Lösungsmitteln.

Thalliumfluorid ohne Lösungsmittel zeigte bessere Fluorbenzol - Ausbeuten als Kaliumfluorid. Wie verhält es sich nun in polaren Lösungsmitteln?

Ausgeführte Ansätze:

a) Reaktionstemperatur 184° ; Reaktionsdauer jeweils sechs und vierundzwanzig Stunden.

Verwendete Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon, N-Methylpyrrolidon, N-Methylacetamid.

b) Reaktionstemperatur 230° ; Dauer: vierundfünfzig Stunden.

Verwendete Lösungsmittel: Tetramethylsulfon, Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Auch nach diesen Umsetzungen ließ sich kein Fluorbenzol nachweisen.

5.3. Umsetzungen von Quecksilber(I)-fluorid mit Chlorbenzol in polaren Lösungsmitteln.

Bei der Umsetzung von Quecksilber(I)-fluorid mit Chlorbenzol war bei 250° Fluorbenzol in geringer Menge entstanden. Zu untersuchen war nun, ob sich diese Ausbeute in polaren Lösungsmitteln verbessern ließ.

Unternommene Ansätze:

- a) Reaktionstemperatur 185°; Dauer jeweils acht und vierundzwanzig Stunden.

Verwendete Lösungsmittel: Tetramethylensulfon, N-Methylpyrrolidon.

- b) Reaktionstemperatur 230°; Dauer: vierundfünfzig Stunden.

Verwendete Lösungsmittel: Tetramethylensulfon, Hexamethylphosphorsäuretriämid.

Auch diese Umsetzungen führten zu keinem Erfolg. Alles Quecksilber(I)-fluorid war nach den Reaktionen zu elementarem Quecksilber reduziert worden und konnte so nicht fluorierend wirken.

5.4. Silber(I)-fluorid und Chlorbenzol in polaren Lösungsmitteln.

Silber(I)-fluorid war bei den vorhergegangenen Umsetzungen

das deutlich wirksamste Fluorierungsmittel gewesen.

Untersuchte Ansätze:

a) Reaktionstemperatur 150° ; Dauer: vierundzwanzig Stunden.

Verwendete Lösungsmittel: Dimethylformamid, Tetramethylensulfon, Hexamethylphosphorsäuretriamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid.

b) Reaktionstemperatur 200° ; Dauer: vierundzwanzig Stunden.

Verwendete Lösungsmittel: Tetramethylensulfon, Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Im Gegensatz zu Silber(I)-fluorid ohne Lösungsmittel wirkt Silber(I)-fluorid in polaren Lösungsmitteln unter allen gewählten Bedingungen nicht fluorierend. Silber(I)-fluorid wird durch polare Lösungsmittel so verändert, daß es keine Substitution mehr bewirken kann.

Alle unternommenen Versuche in polaren Lösungsmitteln waren also fehlgeschlagen. Chlorbenzol war unter diesen Bedingungen nicht in Fluorbenzol überzuführen.

6. Umsetzungen von Metallfluoriden mit Brombenzol.

Bei der Umsetzung von Hexabrombenzol mit Kaliumfluorid in polaren Lösungsmitteln war festgestellt worden (20), daß der Brom - Fluor - Austausch leichter möglich war, daß aber auch der Prozentsatz an Reduktionsprodukten gestiegen war. Wie liegen nun die Verhältnisse beim Brombenzol?

Es wurden bei den Umsetzungen der Metallfluoride mit Brombenzol nur Vergleiche zu den erhaltenen Ausbeuten der Umsetzungen mit Chlorbenzol angestrebt. Deshalb wurden die Reaktionen nicht in ihrer Dauer variiert, die Reaktionszeit war in allen Fällen acht Stunden.

Qualitative Versuche zeigten, daß Natriumfluorid, Strontiumfluorid, Bariumfluorid, Bleifluorid, Zinkfluorid, Antimon(III)-fluorid und Wismut(III)-fluorid bei 450° beziehungsweise bei 300° keinen Brom - Fluor - Austausch bewirken, Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid, Cäsiumfluorid, Thalliumfluorid, Cadmiumfluorid, Silberfluorid und Quecksilberfluorid aber für die erwünschte Reaktion brauchbar waren. Deshalb waren nur quantitative Untersuchungen mit Metallfluoriden erforderlich, die auch bei Chlorbenzol substituierend wirkten.

Tabelle 2: Vergleich der Halogen - Fluor - Substitution
an Chlorbenzol und Brombenzol.

Metall- Fluorid	Temp. °C	PhF Mol-%	PhBr Mol-%	Verlust Mol-%	PhF Mol-%	PhCl Mol-%	Verlust Mol-%
KF	450	9,4	70,3	20,3	4,3	79,9	15,8
KF	400	3,4	96,1	0,5	-		
KF aktiv	450	7,5	69,2	23,3	7,0	52,5	40,5
KF aktiv	400	-			-		
RbF	450	15,4	47,8	36,8	7,6	79,2	13,2
RbF	400	2,0	84,3	13,7	-		
RbF	350	-			-		
CsF	450	16,7	-	83,3	49,6	-	50,4
CsF	400	54,4	34,2	11,4	5,3	80,5	14,2
CsF	350	3,2	96,3	0,5	-		
CdF ₂	450	1,8			1,6		
CdF ₂	400	-					
TlF	450	6,2	-	93,8	21,3	-	78,7
TlF	400	30,8	-	69,2	29,6	11,0	59,4
TlF	350	35,1	20,2	44,7	34,9	35,0	30,1
TlF	300	19,6	70,7	9,7	12,1	58,7	29,2
TlF	250	-			-		
AgF	450	19,2	34,2	46,6	2,5	46,4	51,1
AgF	400	33,7	41,7	24,6	4,4	55,4	40,2
AgF	350	62,8	3,1	34,1	31,3	45,6	23,1
AgF	300	69,5	-	30,5	64,0	11,7	24,3
AgF	250	74,9	-	25,1	41,7	33,2	25,1
AgF	200	43,1	28,5	28,4	6,1	78,9	15,0
AgF	150	28,1	55,4	16,5	4,4	95,0	0,6
Hg ₂ F ₂	300	12,8	62,2	25,0	5,3	58,6	36,1
Hg ₂ F ₂	250	25,0	41,7	33,3	6,2	42,2	51,6
Hg ₂ F ₂	200	-			-		
HgF ₂	300	2,8	22,3	74,9	3,9	75,3	20,8
HgF ₂	200	-			-		

Kaliumfluorid führt zu höherer Fluorierung und höherer Zersetzungsrate. Man sieht außerdem, daß es mit Brombenzol bei 400° eine geringe Fluorbenzol - Ausbeute liefert. Auch ist die Ausbeute wenig brauchbar.

Aktives Kaliumfluorid entspricht in seinem Verhalten etwa dem Kaliumfluorid. Die Gründe sind die gleichen wie schon in 3.5. ausgeführt.

Rubidiumfluorid verhält sich ähnlich wie Kaliumfluorid. Die Fluorbenzol - Ausbeute aus Brombenzol hat etwa den doppelten Wert wie aus Chlorbenzol, aber auch die Zersetzungsrate steigt auf über das Doppelte. Bei 400° ist wenig Fluorbenzol entstanden.

Cäsiumfluorid wirkt bei 450° stark zersetzend auf Brombenzol. Deshalb können nur 16,7 Molprozent Fluorbenzol entstehen. Chlorbenzol als die thermodynamisch stabilere Verbindung wird bei 450° noch nicht so stark zerstört, so daß es substituiert werden kann. Bei 400° wird Chlorbenzol nur noch wenig fluoriert, Brombenzol dagegen um so stärker: 54,4 Molprozent Fluorbenzol wurden hier erreicht. Die Verluste sind bei dieser Temperatur beim Brombenzolumsatz geringer als beim Chlorbenzolumsatz, da durch die rasche Substitution das Brombenzol dieser Reaktion entzogen wurde.

Bei 300° entsteht nur noch wenig Fluorbenzol aus Brombenzol.

Thalliumfluorid reagiert wiederum in einem großen Temperaturintervall mit Brombenzol. Eine graphische Dar-

stellung analog Abbildung 9 (Chlorbenzol und Thalliumfluorid) erscheint deshalb aufschlußreich.

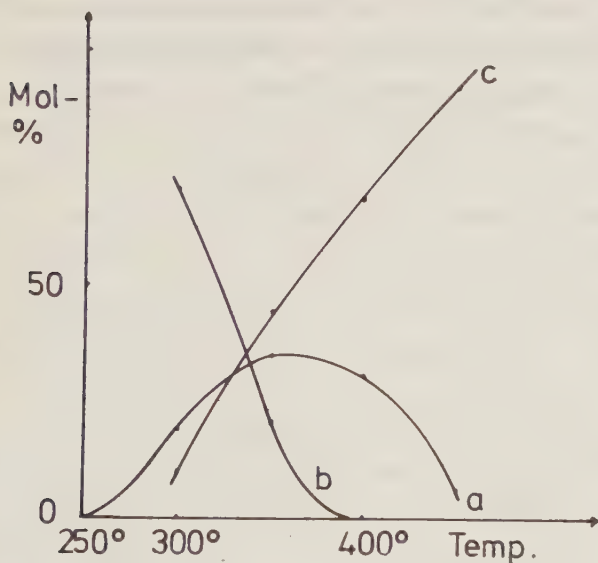


Abb. 22: Umsetzung von Brombenzol mit Thallium(I)-fluorid
Reaktionsdauer acht Stunden.

Wie aus Abbildung 22 ersichtlich, ähnelt der Kurvenverlauf dem beim Chlorbenzol beobachteten. Die Fluorbenzol - Ausbeuten (Kurve a) differieren hier nur recht gering, im Gegensatz zu den Umsetzungen von Brombenzol beziehungsweise Chlorbenzol mit Alkalimetallfluoriden. Die Zersetzung ist allerdings deutlich stärker als bei Chlorbenzol, deshalb ist schon bei 400° kein Brombenzol mehr vorhanden.

Auch bei der Fluorierung von Brombenzol ist eine Temperaturschwelle der Reaktivität festzustellen; nach ihrer Überwindung wird nach 100° das Maximum der Fluorbenzol - Ausbeute erreicht. Über dieser Temperatur sinkt die Ausbeute wegen der dann überwiegenden Zersetzung. Auch bei Silberfluorid wird ein Reaktionstemperatur - Ausbeute - Diagramm den Reaktionsablauf erläutern (Abbildung 23).

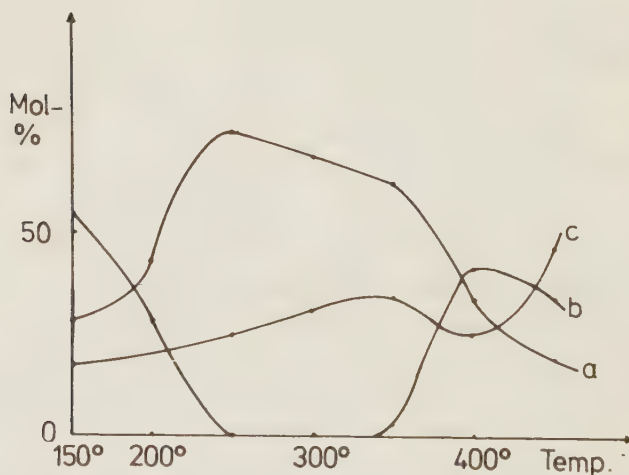


Abb. 23: Umsetzung von Brombenzol mit Silber(I)-fluorid, Reaktionsdauer acht Stunden.

Der Kurvenverlauf ähnelt dem bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit Silberfluorid (Abbildung 18) erhaltenen. Allerdings ist offensichtlich, daß die Fluorbenzol - Ausbeute höher liegt und bei niedrigerer Temperatur ihr Maximum er-

reicht (74,9 Molprozent bei 250°). Schon bei 150° sind 28,1 Molprozent Fluorbenzol entstanden, 100° höher ist dann die maximale Ausbeute erzielt. Bei dieser Temperatur ist sogar kein Brombenzol mehr festzustellen. Es ist also vollständig umgesetzt worden. Das hat folgenden Grund: Wie wir gesehen haben, verhindert beim Chlor - Fluor - Austausch die Silberchlorid - Silberfluorid - Mischkristallbildung zu Beginn der Umsetzung einen besseren Umsatz. Da in dem nun betrachteten Falle aber Silberbromid entsteht, das wegen des größeren Unterschieds der Anionenradien in geringerem Maße zur Mischkristallbildung befähigt ist, wird hier das Silberfluorid weniger für die Substitution blockiert, und die Reaktion läuft vollständiger ab.

Die Zersetzung (Kurve c) steigt langsam mit erhöhter Temperatur, deshalb nimmt die Fluorbenzol - Menge langsam bei Temperaturen über 250° ab. Bei 350° können wir die gleiche Erscheinung wie beim System Silberfluorid - Chlorbenzol beobachten. Brombenzol wird nicht mehr vollständig umgesetzt; die Fluorierung wird geringer und die Menge des vorgegebenen Brombenzols (Kurve b) steigt stark an. Auch hier ist mit Sinterungserscheinungen zu rechnen, die die Feinstruktur der Oberfläche verändern. Sogar die Zersetzung nimmt deshalb ab, durchschreitet ein Minimum, um bei Temperaturen über 400° stark zuzunehmen. Daß die Zerstörung bei 400° geringer ist als beim System Silberfluorid - Chlorbenzol, liegt daran, daß mehr Fluorbenzol bei dieser Temperatur entsteht, das geringerer Zersetzung

unterliegt. Trotzdem erfaßt diese unerwünschte Nebenreaktion über 400° stark das Fluorbenzol und das Brombenzol und wird dominierend.

Bei Cadmiumfluorid entstanden nur Spuren Fluorbenzol.

Quecksilber(I)-fluorid reagiert mit Brombenzol bei 300° und besonders bei 250° weit besser substituierend als mit Chlorbenzol. Wegen der größeren Fluorbenzol - Ausbeute sind die Verluste hier geringer als bei der Umsetzung mit Chlorbenzol. Allerdings entsteht auch hier durch Nebenreaktionen elementares Quecksilber.

Quecksilber(II)-fluorid reagiert nur bei 300° in sehr geringer Ausbeute mit Brombenzol zu Fluorbenzol. Die Verlustrate ist erheblich und übertrifft die bei Chlorbenzol beobachtete bei weitem. Auch hier wird dieses Fluorid wieder reduziert, bevor es substituierend wirken kann. Quecksilber(II)-fluorid ist also für die erwünschten Substitutionen nicht geeignet.

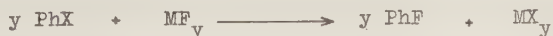
7. Deutung der Vorgänge.

Bei den Untersuchungen der Systeme Chlorbenzol / Metallfluorid und Brombenzol / Metallfluorid haben wir gesehen, daß die untersuchten Fluoride in unterschiedlicher Weise reagieren. Viele setzen sich überhaupt nicht mit Halogenbenzolen unter Fluorierung um, einige unter verschiedenen Temperaturbedingungen und mit differierenden Ausbeuten an Fluorbenzol. Es soll nun versucht werden, dieses Verhalten zu analysieren und übereinstimmende Gesichtspunkte zusammenzufassen.

7.1. Thermodynamische Betrachtungen.

Ob eine chemische Reaktion möglich ist, bestimmt die freie Reaktionsenthalpie ΔG . Sie kann ermittelt werden als Differenz der freien Bildungsenthalpien ΔG_B der Reaktionsprodukte und der Ausgangsstoffe. Wenn der resultierende Wert kleiner als null ist, kann die Reaktion ablaufen; wenn dieser Wert größer als null ist, kann die Reaktion nicht stattfinden.

Betrachten wir nun unser Reaktionssystem. Erwünscht ist folgende Substitution:



wobei $X = \text{Cl}$ oder Br , $y = 1, 2, 3, 4$.

Also ergibt sich für die freie Enthalpie ΔG_{Rk} der Umsetzung folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned}\Delta G_{Rk} &= \Delta G_B \text{ PhF} + \frac{\Delta G_B \text{ MX}_Y}{Y} - \Delta G_B \text{ PhX} - \frac{\Delta G_B \text{ MF}_Y}{Y} \\ &= \Delta G_B \text{ PhF} - \Delta G_B \text{ PhX} + \frac{\Delta G_B \text{ MX}_Y}{Y} - \frac{\Delta G_B \text{ MF}_Y}{Y}\end{aligned}$$

für alle Umsetzungen	Differenz D_X in
bei konstanter Tem-	Tabelle 3 und Ab-
peratur konstant;	bildung 24;
stets < 0	stets > 0

Für die Halogenbenzole werden die folgenden Werte der freien Standardbildungsenthalpien angegeben (29):

Halogenbenzol	$\frac{\Delta G_B^0}{\text{kcal/Mol}}$	Differenz $\frac{\Delta G_B^0 \text{ PhX} - \Delta G_B^0 \text{ PhF}}{\text{kcal/Mol}}$
PhF	- 16,5	
PhCl	22,4	38,9
PhBr	26,8	43,3

(Werte von (29) in kcal/Mol umgerechnet).

Für die angestrebte Umsetzung ist die Bildung von Fluorbenzol günstig. Die freien Bildungsenthalpien von Metallfluoriden sind grundsätzlich kleiner als die der Metallchloride. Der Übergang Metallfluorid zu Metallchlorid ist deshalb ungünstig für die Umsetzung. Entscheidend ist nun, daß der Unterschied der freien Standardbildungsenthalpien von Metallfluorid und Metallchlorid dem Betrag nach kleiner als $|\Delta G_B^0 \text{ PhF} - \Delta G_B^0 \text{ PhCl}|$ wird; trifft dies zu, so wird $\Delta G_{Rk} < 0$ und die Reaktion thermodynamisch möglich.

Muetterties und Tullock (33) stellten die Bedeutung der Differenzen der freien Standardbildungsenthalpien zur Diskussion, ohne allerdings auf eine praktische Anwendbarkeit hinzuweisen.

Die freien Standardbildungsenthalpien der Tabelle 3 entstammen einer Zusammenstellung thermodynamischer Daten und ihrer Temperaturabhängigkeit für Metall - Fluoride und - Chloride (51). Die freien Standardbildungsenthalpien der Metallbromide wurden dem Tabellenwerk Landolt - Börnstein entnommen (50) und in kcal/Mol umgerechnet. Für die in der Tabelle 3 angekreuzten Metallhalogenide waren keine ΔG_B^0 - Werte angegeben, sie wurden nach

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad \text{und} \quad \Delta S^0 = \sum S_i^0 \quad \text{berechnet;}$$

ΔH^0 und S_i^0 waren tabelliert.

Die Tabelle enthält die Art des Metallhalogenids, die freien Standardbildungsenthalpien $\Delta G_B^0 \text{ MX}_y / y$ bezogen auf ein Grammatom gebundenes Halogen, und die Differenz D_{Cl} beziehungsweise D_{Br} der Werte von MCl_y oder MBr_y zu MF_y .

Aus Tabelle 3 geht hervor, daß die berechneten Differenzen der freien Standardbildungsenthalpien in einer Gruppe des Periodensystems der Elemente mit steigendem Atomgewicht kleiner werden. Das Ionenpotential des Kations wird immer geringer, deshalb nimmt auch die Gitterenergie ab. Die Anziehungskraft eines Kations auf die umgebenden Anionen wird wegen ihres wachsenden Abstands kleiner; es ist auch leicht einzusehen, daß die Unterschiede in der Anziehungskraft auf Fluorid -, Chlorid - und Bromidionen sinken werden. Ebenso

Tabelle 3: Freie Standardbildungsenthalpien (kcal/

Grammatom) von Metallhalogeniden.

MX_y	$\Delta G_B^\circ \text{ MX}_y / y$	D	MX_y	$\Delta G_D^\circ \text{ MX}_y / y$	D	MX_y	$\Delta G_B^\circ \text{ MX}_y / y$	D
LiF	-146,3		TiF ₄	-98,1		CdF ₂	-83,4	
LiCl	-97,7	48,6	TiCl ₄	-48,0	50,1	CdCl ₂	-46,5	36,9
NaF	-136,5		TiBr ₄	-35,3	62,8	CdBr ₂	-35,0	48,4
NaCl	-98,6	37,9	CrF ₃	-88,6		Hg ₂ F ₂	-46,0	
KF	-134,5		CrCl ₃	-44,1	44,5	Hg ₂ Cl ₂	-31,5	14,5
KCl	-104,1	30,4	MnF ₂	-95,0		Hg ₂ Br ₂	-21,4	24,6
KBr	-90,5	44,0	MnCl ₂	-57,6	37,4	HgF ₂	-47,5	
RbF	-133,2		FeF ₂	-84,0		HgCl ₂	-27,5	20,0
RbCl	-105,2	28,0	FeCl ₂	-40,7	43,2	AlF ₃	-118,6	
RbBr	-90,2	43,0	FeBr ₂	-31,8	52,2	AlCl ₃	-55,6	63,0
CsF	-119,4		FeF ₃	-78,3		AlBr ₃	-40,0	78,6
CsCl	-96,5	22,9	FeCl ₃	-31,9	46,4	TlF	-74,0	
CsBr	-91,3	28,1	CoF ₂	-79,5		TlCl	-49,0	25,0
BeF ₂	-121,5		CoCl ₂	-38,9	40,6	TlBr	-40,2	33,8
BeCl ₂	-56,3	65,2	NiF ₂	-79,0		SrF ₂	-79,0	
HgF ₂	-133,0		NiCl ₂	-36,5	42,5	SrCl ₂	-41,8	37,2
HgCl ₂	-76,7	56,3	CuF ₂	-64,0		PbF ₂	-79,0	
CaF ₂	-145,1		CuCl ₂	-24,6	39,4	PbCl ₂	-42,9	36,1
CaCl ₂	-95,0	50,1	CuBr ₂	-14,0	50,0	PbBr ₂	-31,1	47,9
CaBr ₂	-78,3	66,8	AgF	-48,7		AsF ₃	-72,7	
SrF ₂	-145,0		AgCl	-30,3	18,4	AsCl ₃	-26,7	46,0
SrCl ₂	-99,0	46,0	AgBr	-22,4	26,3	SbF ₃	-72,3	
BaF ₂	-143,4		ZnF ₂	-91,3		SbCl ₃	-30,4	41,9
BaCl ₂	-104,6	38,8	ZnCl ₂	-49,7	41,6	BiF ₃	-72,0	
HF	-64,8		ZnBr ₂	-37,0	54,3	BiCl ₃	-30,2	41,8
HCl	-22,0	42,8						
HBr	-12,8	52,0						

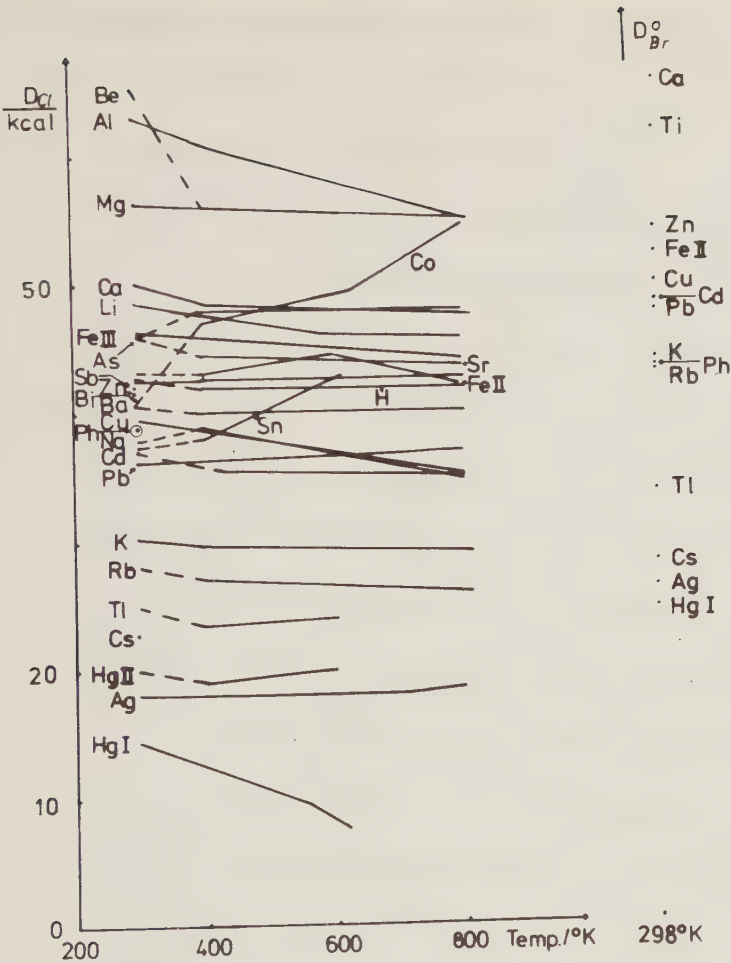


Abb. 24: Differenzen der freien Bildungsenthalpien von Metallchloriden und Metallfluoriden in Abhängigkeit von der Temperatur und Differenzen der freien Standardbildungsenthalpien von Metallbromiden und Metallfluoriden.

ist einzusehen, daß einfach positiv geladene Ionen mit ihrem geringeren Ionenpotential einen kleineren Unterschied D_{Cl} oder D_{Br} aufweisen als mehrfach geladene Kationen in der gleichen Periode des Periodensystems. Genauere Betrachtungen und quantitative Aussagen freilich scheitern daran, daß die Verhältnisse wesentlich komplexer sind und verschiedene Parameter wie Unterschiede im Gittertyp zwischen MF_y und MX_y , Abweichung vom Salzcharakter, auch Entropieunterschiede - die Gitterenergie geht nur in die Enthalpie ΔH ein - und anderes in die Deutung der Sachverhalte einbezogen werden müßten. Aufgrund der Kationen - Radien und - Ladungen wird qualitativ klar, wie die unterschiedlichen Differenzen der freien Standardbildungsenthalpien zustande kommen.

In Abbildung 24 wird die Änderung der Differenzen von $\Delta G_{B\ MF_y} / y$ und $\Delta G_{B\ MX_y} / y$ mit der Temperatur graphisch dargestellt. Die Werte hierfür wurden den graphischen Darstellungen der oben genannten Veröffentlichung (51) entnommen. Auf der rechten Seite sind die Differenzen der freien Standardbildungsenthalpien D_{Br}^O der Metallfluoride und Metallbromide aufgetragen. Tabelle und graphische Darstellung zeigen deutlich, daß Metallhalogenide mit der geringsten Differenz der freien Standardbildungsenthalpien bei den durchgeführten Umsetzungen am besten die erwünschte Substitution bewirkten. Die Differenzen von ΔG_{MF_y} zu ΔG_{MBr_y} sind größer als die zu ΔG_{LiCl_y} , aber entsprechend auch die von Fluorbenzol und

Brombenzol. Beide Reaktionssysteme verhalten sich ähnlich, wie schon bei den Umsetzungen festgestellt werden konnte. Von Quecksilber(I)- bis Kaliumhalogenid können wir die gleiche Reihenfolge der D_{Br} -Werte wie bei den D_{Cl} -Werten feststellen, die bei den angewendeten Reaktionstemperaturen nicht wirksamen Metallfluoride liegen in ihren D -Werten zu den Metallbromiden höher und nah beieinander.

Die Deutung der durchgeführten Umsetzungen auf Grund der thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten ist also sehr gut möglich. Die Differenzen der freien Standardbildungsenthalpien sind das Maß dafür, ob die Substitution stattfinden kann oder nicht. Demnach müßte der Kreis der substituierend wirkenden Fluoride größer sein, als tatsächlich nach experimentellen Befunden der Fall ist. Wir dürfen dabei nicht kinetische Gesichtspunkte mißachten (Beschaffenheit der Oberfläche usw.). Außerdem können thermodynamisch mögliche Nebenreaktionen, besonders Oxidation oder katalysierter Zerfall, die Ausbeute verringern.

Es ist einzuschränken, daß die Änderung der freien Bildungsenthalpien der Halogenbenzole mit der Temperatur nicht bekannt ist und so die genauere Betrachtung beeinträchtigt wird.

Diskutieren wir nun die fluorierende Wirkung der einzelnen Metallfluoride und deuten sie auf Grund der thermodynamischen Daten und der bei den Umsetzungen festgestellten kinetischen Einflüsse.

7.2. Deutung der substituierenden Wirkung der einzelnen Metallfluoride in thermodynamischer und kinetischer Hinsicht.

1. Quecksilber(I)-fluorid ist in thermodynamischer Hinsicht das günstigste der untersuchten Metallfluoride. Seine Differenz der freien Bildungsenthalpie zu der von Quecksilber(I)-chlorid nimmt mit steigender Temperatur sogar noch ab, deshalb sollte Wärmezufuhr die Umsetzung noch begünstigen. Daß die Ausbeute an Fluorbenzol trotzdem unerwartet gering ist, liegt an der stark oxidierenden Wirkung des Quecksilber(I) (nach der Reaktion lag elementares Quecksilber vor), deshalb ist seine Reaktionsfähigkeit für die Fluorierung nicht ausnutzbar. Die Oxidation wird zur Hauptreaktion. Beim Reaktionssystem Quecksilber(I)-fluorid / Brombenzol läuft keine so starke Nebenreaktion ab, deshalb ist hier die Fluorbenzol - Ausbeute deutlich höher.

Wir dürfen nicht vergessen, daß sowohl Chlorbenzol als auch Brombenzol Verbindungen mit positiver freier Bildungsenthalpie - also metastabil - sind und eine Zersetzung in kleinere Bruchstücke thermodynamisch durchaus wahrscheinlich ist. So sind die beobachteten Zerstörungsreaktionen zu erklären.

2. Silber(I)-fluorid folgt nun in der thermodynamischen Skala als nächstbestes Fluorierungsmittel. Aus den Experimenten ergibt sich, daß Silberfluorid bei 150° noch sub-

stituierend wirkt und - neben Cäsiumfluorid - die höchsten Ausbeuten an Fluorbenzol liefert; Oxidation wie bei Quecksilber(I)-fluorid spielt bei Silber(I)-fluorid unter diesen Bedingungen noch keine wesentliche Rolle.

Der quantitative Umsatz von Chlorbenzol zu Fluorbenzol wird durch Mischkristallbildung aus Silberfluorid und Silberchlorid verhindert; diese Kristalle wirken schwächer substituierend. Außerdem findet mit steigender Temperatur eine durch Silberionen bewirkte, oxidierende Zersetzungsreaktion statt, die ebenfalls die Ausbeute mindert; das Silberfluorid wird dabei reduziert.

Die hervorragende Reaktionsfähigkeit des Silberfluorids läßt sich vielleicht auch so erklären, daß sich im Übergangszustand Silber(I) - Aromaten - Komplexe bilden und deshalb die Umsetzung besonders glatt verläuft. Das sei nebenher zur Diskussion gestellt, da Silber(I)-Komplexe mit Benzol bekannt sind (52, 53).

3. Quecksilber(II)-fluorid sollte das nächstgünstige Metallfluorid für den Chlor - Fluor - Austausch sein. Wie bei Quecksilber(I)-fluorid verlaufen bei Quecksilber(II)-fluorid Oxidationsreaktionen offenbar rascher und vollständiger als Chlor - Fluor - Substitutionen. Bei Silber(I)-fluorid dagegen war die Substitutionsreaktion schneller abgelaufen als die Reduktion, deshalb konnte diese Reaktion überwiegen.

4. Von Cäsiumfluorid ist die Temperaturabhängigkeit der

Differenzen nicht tabelliert. Man sieht aber auch so, daß dieses Fluorid thermodynamisch noch sehr günstig liegt, allerdings ungünstiger als das Silberfluorid. Das mag erklären, daß das Cäsiumfluorid erst bei recht hoher Temperatur mit Chlorbenzol reagiert. Außerdem hat das Cäsiumfluorid bestimmt nicht die Fähigkeit zur Bildung von Metall - Aromaten - Komplexen wie das Silberfluorid. Das mag die erschwerten Reaktionsbedingungen erläutern. Bei den erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen von 450° katalysiert Cäsiumfluorid außerdem die Zersetzung, deshalb vermindert sich die Ausbeute.

5. Thallium(I)-fluorid ist das thermodynamisch nächst günstige Fluorid. Im Vergleich zu Cäsiumfluorid und Silberfluorid ergibt es schon geringere Fluorbenzol - Ausbeuten und höhere Zersetzung. Ohne Einschränkung kann man aber Thalliumfluorid nicht mit anderen Fluoriden vergleichen, da es über 327° als Schmelze vorliegt und so aktive Zentren, wie sie bei Kristallen vorliegen, nicht mehr vorkommen.

Die schon öfters festgestellte Temperaturschwelle der Reaktionsfähigkeit liegt hier allerdings tiefer als bei Cäsiumfluorid. Da über den Verlauf der thermodynamischen Differenzen von Thalliumfluorid und Thalliumchlorid über 327° und von den Cäsiumhalogeniden überhaupt nichts bekannt ist, ist eine Deutung dieser Temperaturschwelle hier nicht möglich. Daß Cäsiumfluorid und Thalliumfluorid bei höherer Temperatur als Silber-

fluorid mit Chlorbenzol oder Brombenzol reagieren, ist thermodynamisch zu belegen.

6. Noch schlechter als die bisher besprochenen Fluoride reagieren Rubidiumfluorid und Kaliumfluorid mit Chlorbenzol oder Brombenzol. Bei 450° ist die optimale Temperatur noch nicht erreicht, die in allen beobachteten Fällen etwa 100° über der Temperaturschwelle liegt. Die Temperaturschwelle liegt in diesem Falle bei ungefähr 400° . Dieses Verhalten entspricht den thermodynamischen Daten.

7. In Abbildung 24 sehen wir über Kalium eine deutliche Lücke. Bei Differenzen über 35 kcal/Mol beginnen sich dann die übrigen Metallhalogenide zu häufen. Den günstigsten Wert erreicht noch Cadmium, das geringfügige fluorierende Wirkung zeigte. Fluoride, die noch höhere Differenzen in den freien Bildungsenthalpien der Fluoride und Chloride beziehungsweise Bromide aufweisen, wirken nach den präparativen Untersuchungen alle bis 450° nicht mehr substituierend. Das sind folgende Fluoride:

Blei(II)-fluorid, Natriumfluorid, Kupfer(II)-fluorid, Mangan(II)-fluorid, Bariumfluorid, Zinn(II)-fluorid, Zinkfluorid, Strontiumfluorid, Eisen(II)-fluorid, Chrom-(III)-fluorid, Lithiumfluorid, Arsen(III)-fluorid, Antimon(III)-fluorid, Wismut(III)-fluorid, Calciumfluorid, Titan(IV)-fluorid, Kobalt(II)-fluorid, Nickel(II)-fluorid, Magnesiumfluorid, Berylliumfluorid, Aluminiumfluorid und Fluorwasserstoff.

Auch hier stimmen also thermodynamische und experimentelle Daten gut überein und geben gleiche Ergebnisse.

Obwohl viele Metallfluoride nach der thermodynamischen Skala - alle Fluoride bis einschließlich Zinn(II)-fluorid - schon bei Raumtemperatur mit Chlorbenzol reagieren könnten, findet diese Umsetzung doch nicht statt. Die Thermodynamik läßt in den betrachteten Fällen also keine Aussage zu, ob die Reaktion tatsächlich abläuft, sondern nur, ob sie möglich ist. Ein gutes qualitatives Maß für die substituierenden Fähigkeiten der Metallfluoride bei Umsetzungen mit gasförmigem Chlorbenzol oder Brombenzol ist mit dieser thermodynamischen Übersicht trotzdem erreicht.

8. Experimenteller Teil.

8.1. Darstellung der Ausgangssubstanzen.

1. Darstellung der Metallfluoride.

Alle dargestellten oder handelsüblichen Metallfluoride wurden vor der Umsetzung mit den Halogenbenzolen durch dreistündiges Ausheizen bei 200° und 0,1 Torr scharf getrocknet.

Einige Fluoride waren im Handel erhältlich, nämlich: Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Calciumfluorid und Aluminiumfluorid.

Alle übrigen wurden durch Auflösung der Metalle (Methode a), der Metallcarbonate (Methode b) oder der Metalloxide (Methode c) in achtunddreißigprozentiger Flußsäure dargestellt. Die erhaltene Lösung wurde in einer Platinschale eingedampft, der Feststoff erneut mit wenig Flußsäure bedeckt und wiederum bis zur Trockne eingedampft.

Rubidiumfluorid und Cäsiumfluorid wurden zur völligen Entwässerung geschmolzen.

Anschließend wurden alle Fluoride, wie oben beschrieben, entwässert. Folgende Fluoride wurden nach diesen drei Methoden dargestellt (verwendete Methode in Klammern): Lithiumfluorid (b), Rubidiumfluorid (b), Cäsiumfluorid (b), Berylliumfluorid (b), Magnesiumfluorid (b), Strontiumfluorid (b), Bariumfluorid (b), Thalliumfluorid (a), Zinn(II)-fluorid (a), Blei(II)-fluorid (b), Chrom(III)-

fluorid (c), Mangan(II)-fluorid (b), Eisen(II)-fluorid (b), Kobalt(II)-fluorid (b), Nickel(II)-fluorid (b), Kupfer(II)-fluorid (b), Zinkfluorid (b) (54), Silber(I)-fluorid (b) (55), Cadmiumfluorid (c), Quecksilber(I)-fluorid (b).

Reine Fluoride erhält man nach diesen Methoden nur, wenn das zugrundeliegende Metallion ein relativ niedriges Ionenpotential hat. Hier tritt nämlich beim Abdampfen der wässrigen Flußsäure zur Trockne keine Hydrolyse der entstehenden Salze auf. Die dargestellten Fluoride von Beryllium, Kupfer, Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel enthielten sicherlich oxidische Verunreinigungen. Da diese Metallfluoride aber schon nach der thermodynamischen Skala keine günstige substituierende Wirkung erwarten lassen und auch verunreinigte Fluoride wenigstens Spuren von Fluorbenzol entstehen lassen sollten, was nicht der Fall war, erübrigte sich die apparativ aufwendigere Reindarstellung dieser Fluoride mittels wasserfreier Flußsäure.

Quecksilber(I)-fluorid wurde außer nach Methode b (56), die durch Nitrat verunreinigte Produkte lieferte, nach einer anderen Methode dargestellt.

Quecksilber(II)-oxid wurde in achtunddreißigprozentiger Flußsäure gelöst und ein geringer Unterschuß Quecksilber zugegeben, so daß folgende Reaktion ablaufen konnte:



Damit diese Umsetzung möglichst vollständig verlaufen konnte, wurde das Reaktionsgemisch vier Tage in einer mit schwarzem Papier umhüllten Polyäthylflasche geschüttelt. Danach wurde das in Flußsäure unlösliche Quecksilber(I)-fluorid in einem abgedunkelten Abzug samt Spuren unumgesetzten Quecksilbers mittels eines säurefesten Papierfilters in einem Polyäthylentrichter abfiltriert und mit Flußsäure zur Entfernung unumgesetzten Quecksilber(II)-fluorids - das in Flußsäure löslich ist - mehrmals gewaschen. Nun wurde das feuchte Quecksilber(I)-fluorid in einer Platinschale auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Noch anhaftende Feuchtigkeit und Quecksilberspuren wurden durch vierundzwanzigstündiges Erwärmen auf 150° bei 0,1 Torr entfernt. Dieses Produkt hatte nach Debye - Scherrer - Aufnahmen größere Reinheit als das nach (56) darstellte.

Quecksilber(II)-fluorid wurde nach der bei Ruff (58) angegebenen Methode aus Quecksilber(I)-fluorid und Chlor gewonnen. Die Handhabung dieses extrem wasserempfindlichen Produkts erfolgte im Strom getrockneten Stickstoffs.

Wismut(III)-fluorid wurde nach (59) durch Fällung mit Natriumfluorid aus wäßriger, glycerinhaltiger Wismutnitratlösung erhalten und getrocknet, wie oben beschrieben.

Kaliumfluorsulfinat wurde nach (60) und (57) aus trockenem Kaliumfluorid mit Schwefeldioxid im Autoklaven *

* Für die Möglichkeit, einen Autoklaven des Instituts für Anorganische Chemie II benutzen zu dürfen, danke ich Herrn Prof. Dr. H. Behrens.

hergestellt und bei 200° thermisch zu aktivem Kaliumfluorid zersetzt.

Für die Darstellung wasserfreien, feinpulverisierten Kaliumfluorids wurde nach (61) das vorgetrocknete Salz in einem Dreihalskolben in Ligroin suspendiert, das Gemisch zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines Ultraturrax - Rührers, der mittels eines Gummistopfens dicht mit dem Kolben verbunden war, heftig gerührt. Durch Schlepperdestillation wurde so das Wasser entfernt und gleichzeitig das Kaliumfluorid fein pulverisiert. Die Handhabung der hygroskopischen Verbindung geschah im Strom trockenen Stickstoffs.

Analog wurden Thallium(I)-fluorid und Wismutfluorid in eine feinverteilte und wasserfreie Form überführt.

Die hygroskopischen Fluoride des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Silbers und von Quecksilber(II) wurden alle in Schlenkrohren aufbewahrt - bei Silberfluorid und Quecksilber(II)-fluorid mit Platineinsatz, da sie mit Glas reagieren könnten - und im trockenen Stickstoffstrom umgefüllt und abgewogen.

Aus diesem Grunde konnten diese Fluoride - mit Ausnahme von Kaliumfluorid - nur flüchtig pulverisiert werden.

Größere Mengen dieser Salze, wie sie zur Aufarbeitung nach der Ultraturrax - Methode nötig wären, konnten wegen des Preises der Ausgangsprodukte nicht dargestellt werden. Dazu kommt noch, daß Silberfluorid und Quecksilber(II)-fluorid durch das Metall des Rührers reduziert worden wären.

Alle anderen Fluoride wurden in einer Reibschale fein vermahlen.

2. Darstellung der verwendeten organischen Reagentien.

Handelsübliches Chlorbenzol und Brombenzol wurden im Vakuum destilliert und gaschromatographisch auf Reinheit untersucht. Bei der gaschromatographischen Analyse war Toluol als äußerer Standard verwendet worden. Dieses wurde durch Destillation gereinigt, gaschromatographische Untersuchung bewies diese Reinheit. Das als Vergleichssubstanz wichtige Fluorbenzol wurde nach (3) durch thermische Zersetzung von Phenyldiazoniumtetrafluoroborat erhalten und nach Destillation ebenfalls gaschromatographisch auf Reinheit geprüft.

Für die Ansätze in polaren Lösungsmitteln waren folgende Lösungsmittel verwendet worden:

Tetramethylsulfon, Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon.

Diese Lösungsmittel waren im Handel erhältlich.

Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde analog Hexamethylphosphor(III)-säuretriamid aus Phosphoroxidchlorid und Dimethylamin hergestellt (62) und im Vakuum destilliert.

N-Methylformamid und N-Methylacetamid wurden durch Umsetzung von Methylamin mit Ameisensäure beziehungsweise Essigsäure und Erhitzen mit Benzol (zur Wasserentfernung) am Wasserabscheider hergestellt (63). Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation.

Alle Lösungsmittel wurden mit Calciumhydrid versetzt über Nacht stehen gelassen. Dann wurden sie im Vakuum destilliert. Aufbewahrt wurden sie über trockenen Molekularsieben (Porengröße 3 Å), damit Spuren Wasser entfernt wurden. Sie wurden infrarotspektroskopisch auf Reinheit untersucht.

8.2. Verwendete Apparaturen.

Die Umsetzungen von Metallfluoriden mit Chlorbenzol oder Brombenzol wurden in Bombenrohren durchgeführt, deren Dimensionierung nach der eingesetzten Halogenbenzoldmenge berechnet wurde. Für qualitative Untersuchungen wurden etwa zehn μ l eingesetzt, bei quantitativen Ansätzen sechzig bis einhundert mg Chlorbenzol, beziehungsweise achtzig bis einhundertundzehn mg Brombenzol. Für Lösungsmittelsansätze waren vierhundert bis fünfhundert mg Chlorbenzol erforderlich, da hier eine Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation erfolgen mußte und die Verlustrate prozentual möglichst gering sein sollte.

Die Bombenrohre waren aus Pyrex - Glas gefertigt. Versuche in Stahlbombenrohren mit Schraubverschluß waren unvorteilhaft, da der Stahl die Zersetzung des Chlorbenzols katalysierte, so daß viel Benzol entstand.

Die Bombenröhrchen für qualitative Versuche waren zwei cm lang und hatten einen Innendurchmesser von drei mm. Zwei Asbestscheiben, davon eine durchlöchert, bildeten den Ständer für diese Bombenrohre.

Dieses System wurde in einem vorgewärmten Tiegelofen auf die angegebene Temperatur erhitzt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Pantam - Reglers (Gossen) mit eingebauter thermischer Rückführung konstant gehalten. Ohne diese thermische Rückführung kommt es zu regelmäßigen Temperaturschwankungen innerhalb eines Bereichs von 20° , mit Rückführung war die Temperatur innerhalb eines Bereichs von 5° konstant zu halten. Nach erfolgter Umsetzung wurde der Ständer aus dem noch aufgeheizten Ofen herausgenommen.

Für die quantitativen Versuche wurden Bombenrohre von fünfundsechzig mm Länge und sechzehn mm inneren Durchmessers herangezogen. Die Bombenrohre für die Umsetzung mit Quecksilber(II)-fluorid erhielten einen Fingertiegel aus Korund als Einsatz, weil dieses Fluorid mit Glas reagiert hätte.

Diese Bombenrohre wurden in einem Spezialofen auf die erwünschte Temperatur aufgeheizt. Dieser Ofen bestand aus einem zylindrischen Aluminiumblock von elf cm Durchmesser und einundzwanzig cm Länge, der von einem Heizdraht umwickelt war. In diesen Zylinder waren parallel zur Achse von einer Seitenfläche her sieben achtzehn cm lange Löcher von zwei cm Durchmesser eingebohrt worden. Diese Löcher dienten zur Aufnahme von bis zu zwei Bombenrohren. Locker verschlossen wurden die Löcher durch Stopfen aus Asbest und eine Asbestplatte, die fest gegen die Fläche gepreßt wurde.

Auch die andere Seitenfläche des Zylinders erhielt eine Bohrung von ein cm Durchmesser. Diese Bohrung enthielt, in ein Keramikrohr eingekittet, ein Thermoelement aus Nickel / Chrom - Nickel. Dieses Rohr konnte fest und deshalb mit konstanter Lage am Ofen angeschraubt werden.

Dieses ganze System wurde während der Reaktionsdauer in einer Art Schaukel mit einer Frequenz von etwa einem Schüttelvorgang pro Sekunde um einen Winkel von etwa 30° geschüttelt, damit die heterogene Reaktion vollständig ablaufen konnte. Lediglich die Quecksilber(II)-fluorid - Ansätze wurden nicht geschüttelt, da sonst das Fluorid aus den Korundtiegeln herausgefallen wäre.

Die Temperatur wurde wieder mit einem Pantam - Regler mit thermischer Rückführung konstant gehalten.

Nach Ende der Reaktionszeit wurden die Bombenrohre aus dem noch heißen Ofen entfernt, genauso, wie sie in den schon aufgeheizten Ofen eingeführt worden waren.

Für die Lösungsmittelansätze waren größere Bombenrohre erforderlich, weil hier mehr Chlorbenzol eingesetzt wurde.

Sie hatten wiederum einen inneren Durchmesser von 1,6 cm, waren aber sechzehn cm lang. Sie wurden in dem oben beschriebenen vorgeheizten Spezialofen erhitzt und nach Ablauf der Reaktionszeit dem noch beheizten Ofen entnommen.

Die bei Silberfluorid (3.10.) erwähnten Untersuchungen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse wurden in Bombenrohren durchgeführt, deren Dimensionierungen denen der bei qualitativen Versuchen verwendeten entsprach. Nur

war in diese Bombenrohre ein Glasfinger eingeschmolzen, der das Thermoelement enthielt. Analog war das Vergleichsbombenrohr gebaut, das Aluminiumoxid als inerte Bezugssubstanz enthielt.

8.3. Die Einwaagen.

Bei den qualitativen Untersuchungen wurden etwa dreißig mg Metallfluorid in ein Bombenrohr gefüllt und mittels einer Injektionsspritze etwa zehn Mikroliter Chlorbenzol oder Brombenzol eingespritzt. Diese Bombenrohre wurden unter geringem Vakuum zugeschmolzen.

Bei den quantitativen Umsetzungen war das Mol - Verhältnis $\text{PhX} : (\text{MF}_y/y) = 1 : 2$ einzuhalten. Es wurde etwa ein Millimol Halogenbenzol eingesetzt. Deshalb mußten mindestens folgende Fluoridmengen eingewogen werden:

Kaliumfluorid	116,2 mg	Zinkfluorid	103,4 mg
Rubidiumfluorid	209,0 mg	Cadmiumfluorid	150,4 mg
Cäsiumfluorid	303,8 mg	Quecksilber(I)-fluorid	439,2 mg
Thalliumfluorid	446,8 mg	Quecksilber(II)-fluorid	219,6 mg
Bleifluorid	245,2 mg	Antimonfluorid	119,2 mg
Silberfluorid	254,0 mg		

Die Einwaage lag stets über diesem Wert. Sie erfolgte mit Hilfe einer Waage, die auf 20 mg genau anzeigt. Eine größere Genauigkeit war nicht erforderlich.

Die Bombenrohre wurden mit auf 0,1 mg genau eingewogenem Chlor - und Brombenzol beschickt und bis zum Zuschmelzen mit einem Gummistopfen verschlossen.

Die so vorbereiteten Bombenrohre wurden mit flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuiert, zweimal mit absolutem Stickstoff unter zwischenzeitigem Evakuieren gespült und zum Schluß bis auf unter ein Torr evakuiert. Dann wurden die Bombenrohre zugeschmolzen und aufgeheizt.

Bei den Lösungsmitteln war das Molverhältnis in den Ansätzen

$$\text{MF}_y : \text{PhCl} : \text{Lösungsmittel} = (2/y) : 1 : 20.$$

Eingewogen wurden etwa fünf Millimol Chlorbenzol auf 0,1 mg genau. Zunächst aber wurden in die Bombenrohre die Metallfluoride in der gleichen Genauigkeit wie bei den quantitativen Ansätzen eingewogen. Die Mindestmengen waren:

0,523 g Kaliumfluorid, 1,975 g Quecksilber(I)-fluorid, 1,14 g Silberfluorid und 2,0 g Thalliumfluorid.

Dazu wurden gegeben:

9,9 g Tetramethylsulfon	(8,0 ml)
6,6 g Dimethylformamid	(7,0 ml)
5,3 g Methylformamid	(5,2 ml)
4,0 g Formamid	(3,5 ml)
6,6 g Methylacetamid	(6,8 ml)
7,0 g Dimethylsulfoxid	(6,4 ml)
16,2 g Hexamethylphosphorsäuretriamid	(14,6 ml)
8,9 g N-Ethylpyrrolidon	(8,7 ml)

Diese Flüssigkeitsmengen wurden mit Hilfe von Pipetten dosiert. Zuletzt wurde Chlorbenzol mit Hilfe einer Injektionsspritze zugewogen und das Bombenrohr durch Gummistopfen bis zum Zuschmelzen verschlossen.

Auch diese Bombenrohre wurden wie die bei den quantitativen Umsetzungen verwendeten mit flüssigem Stickstoff gekühlt, dreimal evakuiert und dazwischen zweimal mit absolutem Stickstoff gespült. Bei ein Torr Innendruck wurden die Bombenrohre abgeschmolzen und danach in den vorgeheizten Ofen eingeführt.

8.4. Aufarbeitung.

Die Bombenrohre der qualitativen Ansätze wurden nach dem Abkühlen mit Hilfe eines Glasschneiders geöffnet. Nun wurden sie in kleine Reagenzgläser gegeben, mit etwa 1/2 ml Äther übergossen, durchgeschüttelt und gaschromatographisch analysiert.

Die Bombenrohre der quantitativen Ansätze wurden nach erfolgter Umsetzung mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Danach wurden sie an der verjüngten Einschmelzstelle geöffnet und mit zwei bis drei ml Äther versetzt. Verschlossen wurden die Bombenrohre nun durch einen übergestülpten Gummischlauch, der an seinem anderen Ende durch einen kurzen Glasstab verschlossen war. Durch diese Gummiwand konnte dann mit Hilfe einer Injektionsspritze der für die quantitative gaschromatographische Auswertung nötige äußere Standard Toluol genau zugewogen werden. Bei offenem Bombenrohr wäre das unmöglich gewesen, da der Äther ständig verdunsten würde und sich so keine Gewichtskonstanz einstellen würde.

Das Reaktionsgemisch wurde dann direkt gaschromatographisch

untersucht. Eine weitere Aufarbeitung erübrigte sich, da nach der Umsetzung alle in Äther löslichen Verbindungen gaschromatographisch analysiert werden können, weil sie ausreichend flüchtig sind und die nicht Äther-löslichen festen Bestandteile nicht von der Spritzenkanüle aufgenommen werden. Eine Aufarbeitung durch Destillation hätte sicherlich zu großen Substanzverlusten und deshalb zu einer großen Ungenauigkeit geführt.

Diese Aufarbeitung war für die Lösungsmittelansätze allerdings unbedingt erforderlich. Die hochsiedenden Lösungsmittel (Siedepunkte um 200°) hätten zu Schwierigkeiten bei der Gaschromatographie geführt, da sie eine erhebliche Retentionszeit aufweisen würden. Deshalb mußten die leichter flüchtigen Halogenbenzole aus den Reaktionsgemischen entfernt werden. Normalè Destillation ist dafür wenig geeignet, weil viel Substanz an den Wänden der Apparatur hängengeblieben wäre. Deshalb wurde das Gemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen, bei der nur die Halogenbenzole übergangen. Diese Destillation ergibt schon nach fünfminütigem Wasserdampfdurchleiten eine quantitative Trennung, was mit Hilfe von Vergleichsansätzen und nachfolgender gaschromatographischer Analyse aufgeklärt wurde.

Zunächst aber wurden die Bombenrohre mit flüssigem Stickstoff gekühlt, geöffnet und die Reaktionsprodukte, nachdem sie sich auf Raumtemperatur erwärmt hatten, mit Äther

in ein einhundert - ml - Kölbchen gespült. Die Wasserdampfdestillation wurde in einer kleinen Destillationsapparatur mit Doppelmantelkühler durchgeführt. An den Vorstoß der Apparatur war ein kleiner Scheidetrichter angeschlossen, um Substanzverluste durch Manipulieren zu vermeiden. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt, die ätherische Phase, die Fluorbenzol und Chlorbenzol enthalten konnte, in ein einhundert - ml - Kölbchen gespült - Volumen der Lösung etwa zwanzig ml - und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Dieses Gemisch wurde dann gaschromatographisch analysiert. Das Kölbchen wurde dazu mit einem Stopfen verschlossen, der oben durch eine Gummiplatte aus Silikonkautschuk abgedichtet war. Durch diese Platte konnte leicht das schon erwähnte Toluol mit einer Injektionsspritze eingespritzt werden und genau zugewogen werden. Mit offenem Kölbchen ist eine genaue Zuwaage unmöglich.

8.5. Die gaschromatographische Analyse.

Alle Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der Gaschromatographie erhalten.

Das dafür verwendete Gerät war das Modell "Aerograph 1520" der Firma Varian. Folgende Bedingungen erwiesen sich als zweckmäßig und wurden bei allen gaschromatographischen Analysen konstant gehalten:

Säule : 5 % Dinonylphthalat (64) auf Chromosorb
60/80 W, 5 m Länge, 1/8 Zoll Durchmesser.
Trägergas : nachgereinigter Stickstoff, Strömungsge-
schwindigkeit 20 ml/min.
Detektor : Flammenionisationsdetektor, auf 188° auf-
geheizt.

Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs: 20 ml/min.

Temperatur des Einspritzblocks: 154°.

Eingespritzte Menge: 0,2 Mikroliter der ätherischen Lö-
sung der Reaktionsprodukte.

Die quantitative gaschromatographische Auswertung er-
folgte mit Hilfe des Servogor - Schreibers der Firma
Metrawatt, Typ RE 512 mit eingebautem mechanischen Inte-
grator. Papiervorschub des Schreibers: 40 mm/min.

Von jeder Probe wurden bei den Chlorbenzol - Ansätzen drei,
bei den Brombenzol - Ansätzen zwei Gaschromatogramme auf-
genommen und deren Ergebnisse gemittelt.

Die quantitative Auswertung geschah folgendermaßen:

Zu den in Äther gelösten Reaktionsprodukten wurden etwa
sechzig mg Toluol auf 0,1 mg genau zugewogen. Von dieser
Probe wurden mit 0,2 Mikroliter eine quantitative gas-
chromatographische Analyse durchgeführt. Durch achtund-
dreißig vorhergehende Eichmessungen konnten die Flächen-
verhältnisse Halogenbenzol : Toluol in Gewichtsverhältnisse
umgerechnet werden. Da aber die Gewichtsmenge des Toluols
bekannt war, war das Gewicht von entstandenem Fluorbenzol
und unumgesetztem Chlorbenzol leicht zu errechnen.

Division durch die Molekulargewichte und Berechnung der Umsätze ergaben dann das im allgemeinen Teil tabellierte Resultat.

Diese Berechnungen seien nun in mathematischer Formulierung zusammengefaßt:

$$1. \quad \frac{G_{\text{PhX}}}{G_{\text{Tol}}} = f_x \cdot \frac{F_{\text{PhX}}}{F_{\text{Tol}}} ; \quad \text{also}$$

$$G_{\text{PhX}} = f_x \cdot G_{\text{Tol}} \cdot \frac{F_{\text{PhX}}}{F_{\text{Tol}}}$$

$$2. \quad \frac{G_{\text{PhX}}}{MG_{\text{PhX}}} = \text{Mol PhX}$$

$$3. \quad \frac{\text{Mol}_{\text{PhX}} \cdot 100}{\text{Mol}_{\text{PhY}} \text{ einges.}} = \text{Mol-\% Umsatz.}$$

G_{PhX} = festzustellendes Gewicht an Halogenbenzol nach der Reaktion.

G_{Tol} = zugewogenes Gewicht an Toluol.

PhY = Chlor- oder Brombenzol.

F_{PhX} = durch den Integrator im Gaschromatogramm festgestellte Fläche des Halogenbenzols nach der Umsetzung.

F_{Tol} = durch den Integrator im Gaschromatogramm festgestellte Fläche des Toluols.

f_x = durch Eichmessungen ermittelter Faktor. (Halogenbenzol und Toluol wurden genau eingewogen und deren Flächenverhältnis bei der gaschromatographischen Analyse vermessen).

Erhaltene Faktoren:

Für Fluorbenzol: 1,204; für Chlorbenzol: 1,411; für Brombenzol: 2,012.

MG_{PhX} = Molekulargewicht des Halogenbenzols.

Diese Berechnungen seien an Hand eines herausgegriffenen Beispiels erläutert.

Die Abbildung 25 zeigt das erste der drei Gaschromatogramme von Ansatz 6.29.

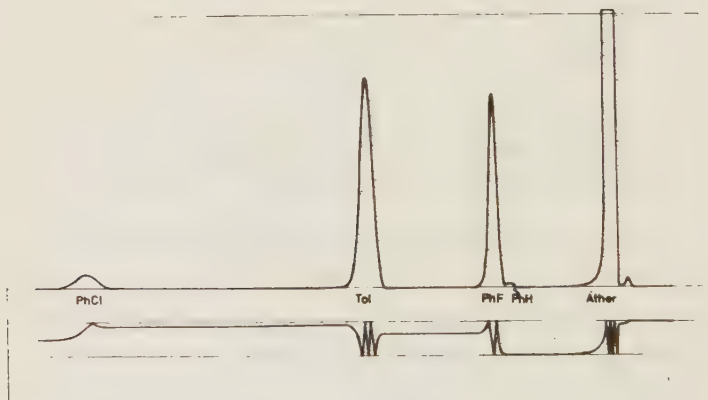


Abb. 25: Gaschromatogramm von Ansatz 6.29.

Die Fläche entspricht der vertikalen Abweichung der Schreiberfeder im Integratorband (unten) des Schreiberpapierstreifens. Aus Platzgründen wird diese Abweichung alle zwanzig mm in die andere Richtung umgelenkt.

Dieser Ansatz war im Tagesprotokoll so festgehalten worden:

Ansatz	Temp.	Dauer	Art des Fluorids	mg PhCl eingewog.	mg Tol zugewog.
6.29	300°	8 h	AgF	84,1	62,5

$\frac{F_1 \text{ PhF}}{F_1 \text{ Tol}}$	$\frac{F_2 \text{ PhF}}{F_2 \text{ Tol}}$	$\frac{F_3 \text{ PhF}}{F_3 \text{ Tol}}$	$\frac{F_1 \text{ PhCl}}{F_1 \text{ Tol}}$	$\frac{F_2 \text{ PhCl}}{F_2 \text{ Tol}}$	$\frac{F_3 \text{ PhCl}}{F_3 \text{ Tol}}$
0,603	0,603	0,623	0,119	0,102	0,114

$G_1 \text{ PhF}$	$G_2 \text{ PhF}$	$G_3 \text{ PhF}$	$\overline{G} \text{ PhF}$	$G_1 \text{ PhCl}$	$G_2 \text{ PhCl}$	$G_3 \text{ PhCl}$	$\overline{G} \text{ PhCl}$
45,4mg	45,4mg	46,9mg	45,9mg	10,5mg	9,0mg	10,1mg	9,8mg

Mol PhCl eingesetzt	Mol PhF nach Rk.	Mol PhCl nach Rk.	Umsatz PhF Mol-%	nach Rk. vorh. PhCl	nach Mol-%
$0,747 \cdot 10^{-3}$	$0,478 \cdot 10^{-3}$	$0,0871 \cdot 10^{-3}$	64,0		11,7

Auf diese Art und Weise wurden rund 230 Ansätze eingewogen, umgesetzt und analysiert.

Die Genauigkeit der angegebenen Werte ist durch Fehler begrenzt, die bei der gaschromatographischen Auswertung liegen. Unter optimalen Bedingungen ist eine bessere Genauigkeit als 1 - 2 % bei der quantitativen Gaschromatographie heute nicht zu erreichen (65). Da die Genauigkeit auch - trotz großer Sorgfalt - bei der Manipulation beeinflusst wird und auch die oben erwähnten optimalen Bedingungen nur sehr schwierig und langwierig zu erreichen sind, ist bei den

angegebenen Werten mit einem relativen Fehler von 3 - 4 % zu rechnen. Daß trotzdem die erhaltenen Werte einen guten Zusammenhang ergeben, zeigen aber die graphischen Darstellungen im allgemeinen Teil, wo stets die Mittelwerte aus drei gaschromatographischen Analysen als Funktion der Reaktionsdauer oder der Reaktionstemperatur aufgetragen wurden. In Systemen mit hohen Fluorbenzol - Ausbeuten wurden zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit Ansätze mit einer, acht und vierundzwanzig Stunden Reaktionszeit doppelt ausgeführt.

8.6. Debye - Scherrer - Aufnahmen.

Die in 3.10. zur Deutung des Reaktionsverhaltens des Silberfluorids aufgenommenen Pulveraufnahmen wurden durch Bestrahlung der fein pulverisierten und gesiebten Proben mit Kupfer - K_{α} - Strahlung erhalten. Alle Proben wurden eine Stunde belichtet.

9. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die nukleophile Substitution von Chlor durch Fluor an Chlorbenzol untersucht. Dieser Austausch am unaktivierten Aromaten war bisher nicht bekannt gewesen. Achtundzwanzig Metallfluoride wurden zunächst qualitativ auf ihre Wirksamkeit für die gewünschte Umsetzung bei Temperaturen bis zu 530° untersucht. Bildung von Fluorbenzol wurde bei Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid, Cäsiumfluorid, Thallium(I)-fluorid, Blei(II)-fluorid, Silber(I)-fluorid, Zinkfluorid, Cadmiumfluorid und Quecksilber(I)-fluorid beobachtet. Anschließend wurde die Ausbeute an Fluorbenzol in quantitativen Untersuchungen mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt. Dabei wurden die Reaktionstemperatur in Stufen von 50° im Bereich von 450° bis 150° variiert und die Reaktionszeiten von einer, acht und vierundzwanzig Stunden, wenn erfolgversprechend auch von zwanzig Minuten und drei Stunden, eingehalten, um die Ausbeuten zu optimieren. Es erwiesen sich Cäsiumfluorid (Ausbeute: 67,5 Molprozent Fluorbenzol bei 450° , eine Stunde) und Silber(I)-fluorid (maximale Ausbeute: 64,0 Molprozent Fluorbenzol bei 300° , acht Stunden) als besonders geeignet für die angestrebte Umsetzung.

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen wurde das Verhalten der einzelnen Fluoride gegenüber Chlorbenzol in kinetischer Hinsicht diskutiert und Gründe für Verluste durch Nebenreaktionen und für die Änderung der

Ausgangs - und Endprodukte im Verlauf der Reaktionszeit und bei Änderung der Reaktionstemperatur erörtert.

Die Reaktionen von Chlorbenzol mit Metallfluoriden in Thallium(I)-fluorid - Schmelze führten zu keiner Erhöhung der Ausbeute an Fluorbenzol.

In polaren Lösungsmitteln war bei Verwendung von Kaliumfluorid, Thallium(I)-fluorid, Silber(I)-fluorid und Quecksilber(I)-fluorid keine Fluorbenzol - Bildung festzustellen.

Unter gleichen Bedingungen zeigt Brombenzol ähnliches Verhalten wie Chlorbenzol. Brombenzol ergibt im allgemeinen für ein bestimmtes Fluorid bei tieferer Temperatur höhere Ausbeuten an Fluorbenzol als Chlorbenzol.

Das unterschiedliche Verhalten der Metallfluoride gegenüber Chlorbenzol oder Brombenzol wurde auf Basis der freien Bildungsenthalpien der Reaktionspartner diskutiert. Die Differenz der freien Bildungsenthalpien von Metallfluorid und Metallchlorid oder Metallbromid muß möglichst klein sein, damit die Umsetzung mit guter Ausbeute ablaufen kann. Nebenreaktionen wirken in verschiedenen Fällen ausbeutemindernd.

10. Literaturverzeichnis.

- 1) P. Griess, Ber. dtsh. chem. Ges. 18 (1877), 961.
- 2) G. Balz, G. Schiemann, Ber. dtsh. chem. Ges. 60 2 (1927), 1186.
- 3) D. T. Flood in Organ. Synth., Coll. Vol. II (1943), 295.
- 4) F. L. Fletcher, E. J. Nankung, Chem. and Ind. 1961, 179.
- 5) H. Moissan, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 107 (1888), 260.
- 6) H. Moissan, M. Meslans, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 107 (1888), 1155.
- 7) M. Meslans, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 108 (1889), 352.
- 8) H. B. Gottlieb, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936), 532.
- 9) H. G. Cook, B. C. Saunders, Biochem. J. 41 (1947), 558.
- 10) G. C. Finger, C. W. Kruse, J. Amer. chem. Soc. 78 (1956), 6034.
- 11) G. C. Finger, G. C. Kortatowski, E. J. Shiley, R. H. White, J. Amer. chem. Soc. 81 (1959), 94.
- 12) M. N. Vorozhtsov, G. G. Yakobson, Khim. Nauka i. Prom. 3 (1958), 403; Chem. Abstr. 52 (1958), 19988.
- 13) R. L. Heppollette, J. Miller, V. A. Williams, J. chem. Soc. 1955, 2929.
- 14) F. Micheel, K. Weichbrodt, Chem. Ber. 88 (1959), 803.
- 15) O. Scherer, H. Helmut, U. S. Patent 2 891 074 (1959).
- 16) G. C. Finger, D. R. Dickerson, Chem. Commun. 1965, 430.
- 17) L. D. Starr, G. C. Finger, Chem. and Ind. 1962, 1328.
- 18) J. Maynard, J. org. Chemistry 23 (1963), 112.
- 19) G. Fuller, J. chem. Soc. 1965, 6264.

- 20) G. W. Holbrook, L. Loree, O. R. Pierce, J. org. Chemistry 31 (1966), 1259.
- 21) Imperial Smelting, Corp., Brit. Patent Appl. 7932/64 (1964).
Imperial Smelting, Corp. Brit. Patent Appl. 11983/64 (1964).
Imperial Smelting, Corp., Franz. Patent Appl. 1 393 516 (1956).
- 22) N. N. Vorozhtsov, V. E. Platonov, G. G. Yakobson, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim. 1963, 1524; Chem. Abstr. 58 (1963), 13846.
- 23) N. N. Vorozhtsov, V. E. Platonov, G. G. Yakobson, Zh. Obshch. Khim. 35 (1965), 1158; Chem. Abstr. 63 (1965), 11395 b.
- 24) G. G. Yakobson, V. E. Platonov, V. S. Kryukova, N. A. Gersthein, N. N. Vorozhtsov, Zh. Obshch. Khim. 36 (1966), 2131 und 2135; Chem. Abstr. 66 (1967), 94740 d.
- 25) N. N. Vorozhtsov, K. V. Dvornikova, V. F. Kollegov, V. E. Platonov et al., Zh. vses. Khim. Obshch. 14 (1969), 114; Fortschrittsber. 55 (1969), Nr. 19, S. 62.
- 26) R. T. van Vleck, J. Amer. chem. Soc. 71 (1949), 3256.
- 27) A. F. Maxwell, J. S. Fry, L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. 80 (1958), 548.
- 28) H. Schroeder, J. Amer. chem. Soc. 82 (1960), 4115.
- 29) Landolt - Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, Band II, 4. Teil, S. 302, Heidelberg 1961.
- 30) R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85 (1963), 3533.

- 31) R. Stephens, J. C. Tatlow, Quart. Reviews 16 (1962), 44.
- 32) M. Hudlicky, "Die Chemie der organischen Fluorverbindungen", S. 66 ff., Berlin 1960.
- 33) E. L. Muetterties, C. W. Tullock in W. L. Jolly (Ed.), Preparative Inorganic Reaktionen, Vol.2, S. 268 ff., New York 1965.
- 34) A. K. Barbour, L. J. Belf, M. W. Buxton in "Advances in Fluorine Chemistry", S. 181 ff., London 1963.
- 35) F. Seel, H. Jonas, L. Riehl, J. Langer, Angew. Chem. 67 (1955), 32.
- 36) F. Seel, L. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. 282 (1955), 293.
- 37) F. Seel, D. Göllitz, Z. anorg. allg. Chem. 327 (1964), 28.
- 38) J. Miller, A. J. Parker, J. Amer. chem. Soc. 83 (1961), 117.
- 39) C. W. Tullock, D. D. Coffman, J. org. Chemistry 25 (1960), 2016.
- 40) L. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 46. Auflage, Cleveland 1965.
- 41) Landolt - Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, Band II, 6. Teil, S. 629, Heidelberg 1959.
- 42) G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, 3. Auflage, S. 547, Weinheim 1962.
- 43) R. L. Burwell, C. H. Langford, J. Amer. chem. Soc. 81 (1959), 13799.
- 44) Ruey - Yuan Lin, W. Dannhauser, J. physic. Chem. 67 (1963), 1805.
- 45) J. F. Normant, H. Deshayes, Bull. Soc. chim. France 1967, 2455.

- 46) P. Canbère, Bull. Soc. chim. France 1967, 3446.
- 47) P. Canbère, Bull. Soc. chim. France 1967, 3451.
- 48) F. Swarts, Bull. acad. roy. Belg. (5) 7 (1921), 438.
- 49) H. Normant, Angew. Chem. 79 (1967), 1030.
- 50) Landolt - Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, Band II, 4. Teil, S. 180 ff., Heidelberg 1961.
- 51) E. Steinmetz, H. Roth, J. less - common Metals 16 (1968), 295.
- 52) K. Heyns, H. Paulsen, Angew. Chem. 72 (1960), 349.
- 53) E. A. Vizzini, E. I. Amma, J. Amer. chem. Soc. 88 (1966), 2812.
- 54) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, I. Band, S. 226, Stuttgart 1960.
- 55) *ibid.*, S. 224.
- 56) *ibid.*, S. 227.
- 57) *ibid.*, S. 173.
- 58) O. Ruff, "Die Chemie des Fluors", S. 34, Berlin 1920.
- 59) F. Hund, R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. 258 (1949), 198.
- 60) F. Seel, L. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. 282 (1955), 293.
- 61) P. Sartori, M. Weidenbruch, Chem. Ber. 100 (1967), 3016.
- 62) V. Mark, G. A. Frank, W. D. Emmons, Organ. Synth. 46 (1966), 42.
- 63) Organikum, S. 374, Berlin 1964.
- 64) D. E. M. Evans, J. C. Tatlow, J. chem. Soc. 1955, 1184.
- 65) E. M. Emery, J. Gaschromat. 5 (1967), 596.

Lebenslauf

Am 17. September 1941 wurde ich als Sohn des Oberleutnants Georg Felix und seiner Ehefrau Ida, geb. Escher, in Coburg geboren.

Von 1947 bis 1951 besuchte ich die Volksschule, von Herbst 1951 an die Oberrealschule Ernestinum in Coburg. Im Sommer 1960 legte ich an dieser Schule meine Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1960/61 begann ich an der Friedrich - Alexander - Universität Erlangen Chemie zu studieren. Im Juli 1963 legte ich die Diplom - Vorprüfung und am 1. Juni 1967 die Diplom - Hauptprüfung ab.

Von Mai 1966 bis Dezember 1967 war ich als studentische wissenschaftliche Hilfskraft, von Januar 1968 an als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen - Nürnberg tätig.

